PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV 5 GRUDZIEŃ 1930 ZESZYT 23

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowemi X

Contribution aux recherches physico-chimiques sur les carburants liquides contenant de l'alcool

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, T. KALIŃSKI i B. KARPIŃSKI

Punkty samozapłonienia mieszanek spirytusowych

Temperatures d'allumage spontané des carburants liquides contenant de l'alcool

Chemiczny Instytut Badawczy — Oddział Mieszanek Spirytusowych.

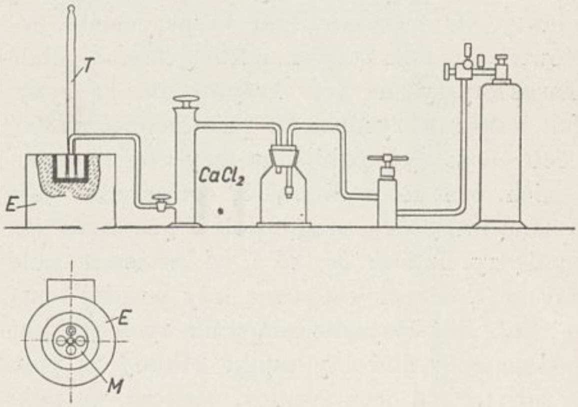
Komunikat 32

W roku 1924 H. Jentzsch[1]) podał opis przyrządu, służącego do oznaczania temperatury samozapłonienia benzyny. Uważaliśmy za wskazane przeprowadzenie prób oznaczania punktów samozapłonienia zarówno mieszanek napędowych, jak i ich substancyj składowych w przyrządzie Jentzsch'a, aczkolwiek teoretycznie znaczenie tych pomiarów może budzić pewne zastrzeżenie. Odsyłając czytelników do artykułu Jentzsch'a, podajemy krótki opis jego przyrządu. Składa się on (rys. 1) zasadniczo z dwóch części: z ogrzewacza elektrycznego E i opornicy suwakowej umożliwiającej doprowadzenie ogrzewacza do żądanej temperatury, (ta część przyrządu nie jest pokazana na rysunku), oraz z bloku metalowego M, posiadającego pięć otworów, sięgających prawie do dna. Jeden z nich, środkowy, służy do wprowadzenia uprzednio wysuszonego tlenu (rurka z $CaCl_2$), drugi ślepy służy do umieszczenia w nim termometru T, wreszcie pozostałe trzy, łączące się u dołu z rurką środkową, doprowadzającą tlen, służą do umieszczenia małych talerzyków do wkraplania lub wsypywania na nie substancyj badanych. Punktem samozapłonienia paliwa nazywamy najniższą temperaturę, w której następuje samozapalenie mieszanki przy określonej ilości dostarczanego tlenu[2]).

[1]) Z. Ver. deut. Ing. **68**, 1150, (1924); **69**, 704 i 1353, (1925).

[2]) Z określenia tego wynika, że temperatura samozapalenia paliwa ciekłego zmienia się nietylko w zależności od temperatury bloku M, ale także od ilości dostarczanego tlenu.

Jeżeli podzielimy znalezione najniższe temperatury samozapłonienia przez najmniejszą liczbę pęcherzyków tlenu, otrzymamy iloraz, który odpowiadać ma, zdaniem autora przyrządu, dolnej wartości samozapłonienia (Unterzündwert). Za górną wartość temperatury samozapłonu uważa wynalazca przyrządu temperaturę, w której następuje samozapalenie bez przepuszczania tlenu, a więc w atmosferze



Rysunek 1.

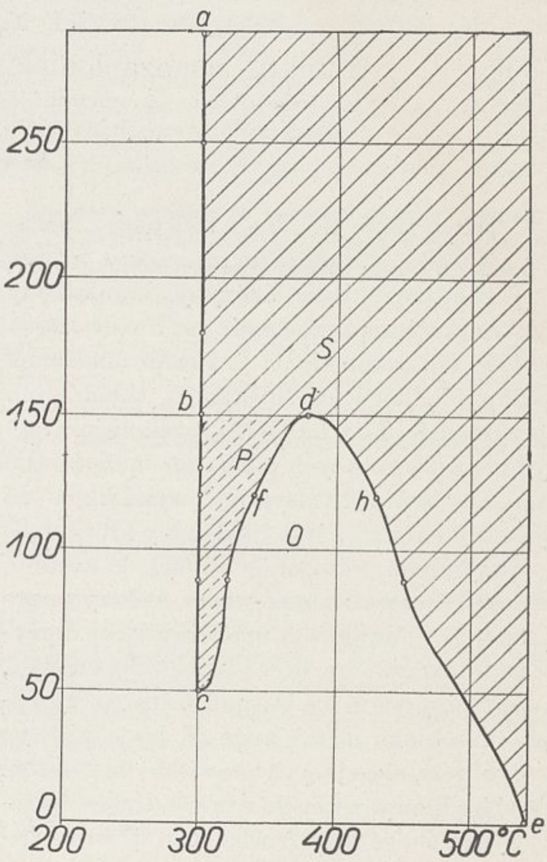
Przyrząd Jentzsch'a do badania punktów samozapłonienia paliw ciekłych.

powietrza, znajdującego się w bloku. Z przytoczonych definicyj wynika, że pomiar należy prowadzić w sposób następujący: przepuszczając określoną liczbę pęcherzyków tlenu przez płuczkę (np. trzysta pęcherzyków na minutę, jak zaleca autor), ogrzewa się stopniowo blok, i poczynając od temperatury około 100^0 niższej, aniżeli spodziewana temperatura samozapłonienia

wpuszcza się za pomocą pipetki po jednej kropli substancję do jednego z trzech małych talerzyków umieszczonych na dnie otworów *a*, o których była mowa wyżej. Jeżeli w danej temperaturze ilość dostarczanego tlenu jest dostateczna, następuje wybuch lub powolne spalanie. Opóźnienie nie powinno przekraczać jednej minuty. Przy powolnym przepływie tlenu opóźnienie samozapalania pozwala przypuszczać, że samozapłonienie nie zachodzi z powodu zbyt małej ilości tlenu. Aby usunąć gazy spalinowe, lub pary niespalonej cieczy, należy po każdem doświadczeniu przedmuchiwać odpowiedni otwór powietrzem. Gdyby się pojawiła sadza, należy talerzyk usunąć, zastępując go czystym. Powyższe obserwacje należy prowadzić w miarę wzrastania temperatury bloku *M* co 5—10⁰.

K r z y w e   s a m o z a p ł o n i e n i a. Znalezienie dolnej i górnej wartości samozapłonienia charakteryzuje zgrubsza daną mieszankę. Dla dokładnej jednak charakterystyki należy znaleźć szereg punktów samozapłonienia, zależnych zarówno od temperatury bloku, jak też i prędkości przepływu tlenu. Autor proponuje oznaczyć na osi odciętych temperaturę, na osi rzędnych ilości pęcherzyków tlenu, przepuszczanych w ciągu jednej minuty. Odpowiednie dane eksperymentu doprowadzają do krzywych, z których szczególnie charakterystyczna jest krzywa dla benzyny. Jak wskazuje rysunek 2, pole pomiędzy 300⁰ i 530⁰ może być rozbite na trzy części. Jedna z nich, oznaczona literą *S*, ograniczona jest łamaną linją *abde*, drugie pole *P*, zawarte jest pomiędzy linjami *bc*, *cd* i *bd*, wreszcie pole trzecie *O*, niezakreskowane leży poniżej łamanej linji *cde*. Fizyczne znaczenie tych pól jest następujące: dowolny punkt obrany w polu *S*, lub też na jego granicy, oznacza warunki temperatury i liczby pęcherzyków tlenu, powodujące natychmiastowe samozapalenie benzyny. To samo dotyczy dowolnego punktu pola *P*, zakreskowanego inaczej. Natomiast dowolny punkt, leżący w polu *O*, odpowiada warunkom temperatury i ilości przepływającego tlenu, w których benzyna się nie zapala.

Specjalnych wyjaśnień wymaga linja *abc* i pole *P*. Z opisu doświadczenia wynika, że w odpowiednio wysokiej temperaturze (w danym przypadku 300⁰) samozapalenie benzyny następuje niezależnie od ilości dopływającego tlenu w granicach od 300 do 50 pęcherzyków tlenu, przepuszczanego przez przyrząd na minutę. Poniżej tej najmniejszej liczby pęcherzyków samozapalenie nie następuje. Dlatego linja *abc* jest pionowa i urywa się w punkcie odpowiadającym przepływowi pięćdziesięciu pęcherzyków O_2 na minutę. Jeżeli obierzemy dowolny jakiś punkt na odcinku *bc* i, zachowując stały przepływ tlenu, (jak wynika z rysunku od 50— 150 pęcherzyków), będziemy ogrzewać blok *M*, do temperatur wyższych, aniżeli 300⁰, zauważymy, że samozapłonienie ma miejsce i w tych wyższych tem-



Rysunek 2.
Krzywa samozapłonienia benzyny. Pole *P* odpowiada warunkom samozapłonienia przedwczesnego.

peraturach. Jednakże w pewnej temperaturze nastąpi przerwa w zjawisku samozapalania. Na wykresie naszym odnotowane są właśnie obserwacje, wykonane przy przepuszczaniu 120-tu pęcherzyków O_2 na minutę. Z wykresu widzimy, że samozapłonienie miało miejsce w granicach od 300⁰ do 340⁰, powyżej tej temperatury benzyna się nie zapalała, wkroczyliśmy bowiem w obszar pola *O*. Podwyższając jeszcze dalej temperaturę natrafiliśmy na temperaturę około 420⁰, w której ponownie samozapalanie miało miejsce. Punkty *f* i *h* na wykresie są właśnie punktami,

leżącemi na dwóch krzywych: *cd*, odgraniczającej pole *O* od *P* i *de*, oddzielającej pole *S* od *O*. Otóż wynalazca przyrządu nazywa obszar *P* — polem przedwczesnego samozapłonienia. Są to więc pewne warunki fizyczne i chemiczne, w których benzyna zapala się samorzutnie.

O ile nam wiadomo, zagadnienie tak zwanego przedwczesnego samozapłonienia nie było dotychczas przedmiotem specjalnych badań. Charakter zjawiska, zachodzący w opisanym przyrządzie pozostaje na razie niewyjaśniony. Faktem jest jednak, że wszystkie zbadane przez nas typowe benzyny polskie wykazały istnienie pola zapłonu przedwczesnego.

Krzywe samozapłonienia mieszanek spirytusowych. Jest rzeczą ciekawą i charakterystyczną, że zbadane przez nas w przyrządzie Jentzsch'a mieszanki spirytusowe z wyjątkiem dwóch *KP* i *PB* wykazały brak pól samozapłonienia przedwczesnego. Na rysunku 3 przedstawione są krzywe samozapłonienia alkoholu prawie bezwodnego ($99{,}8^0$) oraz wszystkich mieszanek, o których była mowa w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy.

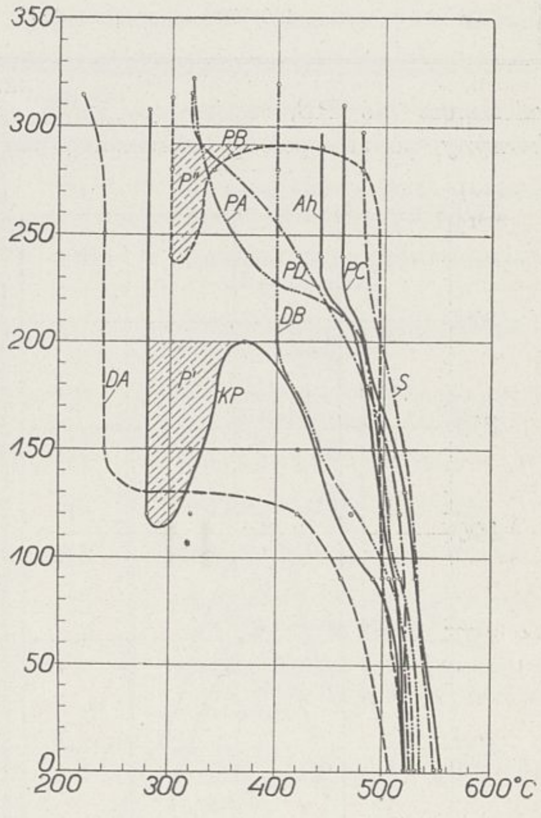
Zbadaliśmy mianowicie następujące mieszanki.

TABLICA 1.

Symbol	Skład objętościowy mieszanki
PA	50 spiryt. 94° + 30 benzyny + 20 benzolu + 3 eteru
PB	50 alk. abs. + 40 benzyny + 10 benzolu
PC	50 spiryt. 92° + 20 gazoliny + 30 benzolu
PD	50 spiryt. 92° + 20 benzyny + 30 benzolu + 5 eteru
DA	70 spiryt. 92° + 30 eteru
DB	90 alk. abs. + 10 eteru
KP	30 alk. abs. + 70 benzyny
S	86 spiryt. 85° + 10 benzyny + 2 benzolu + 2 eteru
JA	40 spiryt. 96° + 50 benzolu + 10 solvent nafty + 0,5 oleiny
JB	30 spiryt. 96° + 25 benzyny + 45 benzolu + 0,5 oleiny

W dalszych rozważaniach dla oznaczenia mieszanki posługujemy się symbolami, przytoczonemi w pierwszej kolumnie wyżej podanej tablicy.

Podajemy również tablicę górnych i dolnych wartości samozapłonienia zbadanych mieszanek (Tabl. 2, str. 516) pzyczem przypominamy, że dolną wartością samozapłonienia nazywa autor przyrządu stosunek najniższej temperatury samozapłonienia do najmniejszej liczby pęcherzyków tlenu, przepuszczanego w jednostce czasu przez przyrząd, przy której następuje samozapłonienie, górną zaś wartością samozapłonienia — temperaturę samozapłonienia paliwa w powietrzu, przyczem autor przyjmuje ilość tlenu, znajdującą się w powietrzu, wypełniającem przyrząd za równą jednemu pęcherzykowi.



Rysunek 3.

Krzywe samozapłonienia mieszanek spirytusowych, oraz czystego alkoholu. Pola *P'* i *P''* odpowiadają warunkom samozapłonienia przedwczesnego.

Z wykresu (rysunek 3) widać, że pola *P'* i *P''* samozapłonienia przedwczesnego dają tylko dwie mieszanki spirytusowe: *KP* i *PB*. W skład obu tych mieszanek wchodzi duża ilość benzyny, przytem rzuca się w oczy, że

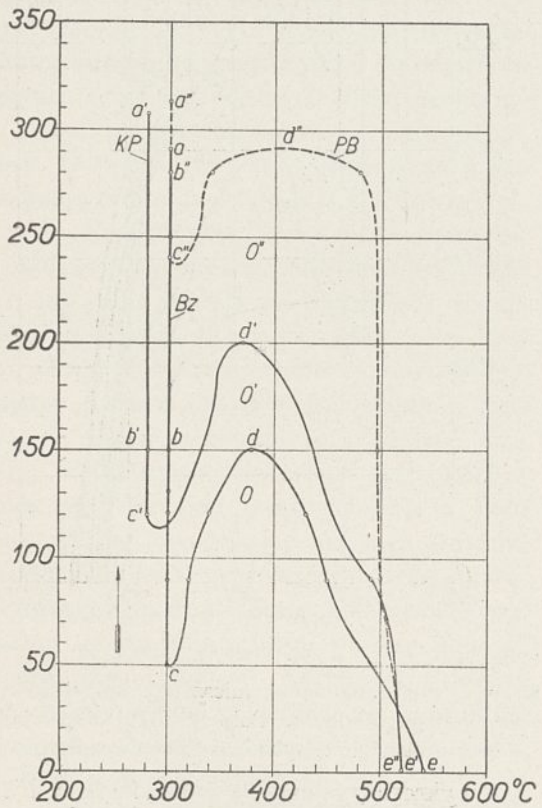
mieszanka, zawierająca 70% benzyny, posiada pole bardziej wydłużone ku osi temperatur,

TABLICA 2.

Mieszanka	Wartość samozapłonienia	
	dolna	górna
PA	320/300	535
PB	300/280	495
PC	460/240	555
PD	320/300	525
S	480/280	550
KP	280/120	520
DA	240/150	507
DB	400/200	530
JA	490/300	550
JB	460/300	550

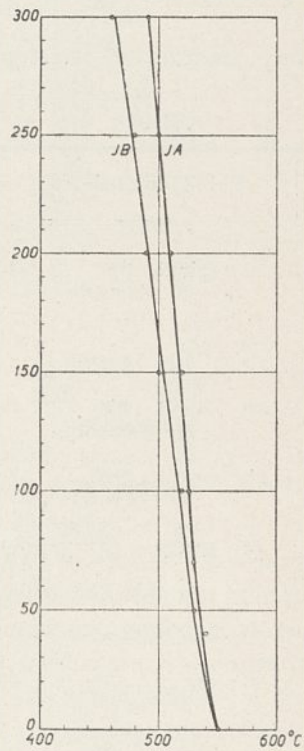
mieszanka zaś *PB*, zawierająca tylko 40% benzyny, posiada pole przedwczesnego samozapłonienia P'' niewiele przesunięte ku górze i mniej wydłużone.

Przejście od zawartości 40% benzyny w mieszance do 30% (mieszanka *PA*) prowadzi do zupełnego zaniku pola przedwczesnego samozapłonienia. Z zestawienia tego wynika, co szczególnie widać z wykresu (rysunek 4), umożliwiającego bezpośrednie porównanie czystej benzyny, mieszanki zawierającej 70% i 40% benzyny, że, niezależnie od innych składowych części mieszanki (alkohol, benzen lub małe ilości eteru), znaleźć można skład mieszanki, zawierającej taką ilość benzyny, w której okres przedwczesnego samozapłonienia zniknie zupełnie. Na wykresie tym strzałka wskazuje kierunek, w którym przesuwa się obszar wciąż malejącego pola przedwczesnego samozapłonienia w miarę zmniejszania zawartości benzyny w paliwie ciekłem. Przechodząc do rozpatrzenia krzywych samozapłonienia innych mieszanek spirytusowych, zanotować możemy, że mieszanki, zawierające spirytus ze stosunkowo dużą zawartością wody



Rysunek 4.

Krzywe samozapłonienia benzyny oraz mieszanek *KP* i *PB*. Pola samozapłonienia przedwczesnego mieszanek przesunięte ku górze.



Rysunek 5.

Krzywe samozapłonienia mieszanek spirytusowych *JA* i *JB*.

(*PC* i *S*), wykazują, że krzywe samozapłonienia leżą wprawo od innych; krzywe te posiadają kształt do siebie podobny. Jest rzeczą ciekawą, że ani obecność gazoliny, ani benzolu, nie wpłynęła na przesunięcie krzywej *PC* poza linję *Ah* (czystego alkoholu). Z tego wynikać może, że gazolina wzięta w odpowiedniej ilości nie wpływa na obniżenie punktu samozapłonu mieszanki. Być może, że zwiększenie zawartości gazoliny (a więc ponad 20%) mogłoby wywołać takie przesunięcie. Krzywe mieszanek *PD* i *PA* zajmują miejsca pośrednie. Miejsce natomiast zupełnie odrębne zajmują mieszanki spirytusowo-eterowe: *DA* i *DB*. Duża zawartość eteru (*DA*) wpływa pozatem wyraźnie na obniżenie temperatury samozapłonienia.

Na rysunku 5 przedstawione są wreszcie dane, otrzymane dla mieszanek *JA* i *JB*. Ponieważ obydwie te mieszanki zawierają duże ilości alkoholu i benzolu, można było z góry przewidzieć, że krzywe samozapłonienia tych mieszanek nie wykażą istnienia pola samozapłonienia przedwczesnego. Doświadczenie potwierdza to przypuszczenie.

Z opisu doświadczeń można wywnioskować, że zastosowanie przyrządu Jentzscha do badania mieszanin napędowych wogóle, a zawierających alkohol w szczególności, dostarcza wiele ciekawego materjału. Zamierzamy w przyszłości wykonać inne doświadczenia, któreby wyjaśnić mogły zjawiska, notowane w doświadczeniach, wykonanych z tym przyrządem.

RÉSUMÉ.

On a déterminé les températures d'inflammation spontanée de la benzine, de l'alcool et d'une série de mélanges de carburants liquides en se servant de l'appareil de Jentzsch et on a tracé les courbes qui expriment le relation entre la température d'inflammation spontanée et la quantité d'oxygène fourni pour la combustion.

Les mélanges étudiés, sans deux: *KP* et *PB*, ne présentent pas dex zônes d'inflammation spontanée, précoce. L'existence de ces zônes dépend d'une forte teneur du mélange en benzine. Cette zône d'inflammation spontannée et précoce disparaît, si la quantité de benzine dans le mélange est inférieure a 40%.

Les courbes qui réunissent les points d'inflammation spontannée font voir que la température d'inflammation spontanée est plus élevée pour les mélanges contenant des quantités relativement grandes de benzène (*JB* et *PC*) ou d'eau (*S*), elle est plus basse pour ceux qui contiennent de grandes quantiés d'éther.

Si la proportion de gazoline ne dépasse pas 20%, sa présence ne produit pas d'abaissement du point d'inflammation spontannée du mélange. Les graphiques (p. ex. 2, 3, 5) montrent le trajet des courbes réunissant points d'inflamation spontanée de la benzine et des mélanges étudiés. Un autre graphique (fig. 4) fait voir combien la zône d'inflammation précoce diminue sous l'influence de l'accroissement de la proportion d'alcool dans le carburant liquide.

Tableau contenant la composition des carburants.

Désignation du mélange	La composition volumetrique
PA	50 d'alcool à 94° + 30 de benzine + + 20 de benzène + 3 d'éther
PB	50 d'alcool absolu + 40 de benzine + + 10 de benzène
PC	50 d'alcool à 92° + 20 de gazoline + + 30 de benzène
PD	50 d'alcool à 92° + 20 de benzine + + 30 de benzène + 5 d'éther
DA	70 d'alcool à 92° + 30 d'éther
DB	90 d'alcool absolu + 10 d'éther
KP	30 d'alcool absolu + 70 de benzine
S	86 d'alcool à 85° + 10 de benzine + + 2 de benzène + 2 d'éther
JA	40 d'alcool à 96° + 50 de benzène + + 10 de solventnaphtha + 0,5 d'acide oleique
JB	30 d'alcool à 96° + 25 de benzine + + 45 de benzène + 0,5 d'acide oleique

Z badań fizyko-chemicznych nad mieszankami spirytusowemi XI.

Contribution aux recherches physico-chimiques sur les carburants liquides contenant de l'alcool.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, S. BĄKOWSKI i B. KARPIŃSKI

Prędkość parowania mieszanek spirytusowych z rozgrzanych powierzchni metalowych

Sur la vitesse d'évaporation des carburants liquides contenant de l'alcool de la surface metalique chaufée.

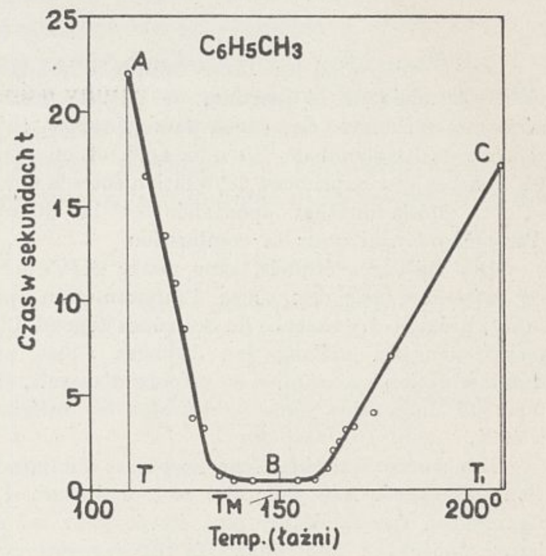
Chemiczny Instytut Badawczy—Oddział Mieszanek Spirytusowych

Komunikat 33

Przed niedawnym czasem H. Błaszkowska-Zakrzewska[1]) wykonała ciekawe badanie nad prędkością wyparowywania kropelek cieczy z rozgrzanych powierzchni metalicznych. Zagadnienie to wiąże się ze zjawiskiem Leidenfrosta, które zbadane było w innym przyrządzie przez Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, prof. Ign. Mościckiego oraz przez I. Brodera[2]).

Badanie H. Błaszkowskiej-Zakrzewskiej, przeprowadzone z substancjami chemicznie czystemi wykazało, że, jeżeli wyrażać graficznie przebieg prędkości zanikania kuleczki cieczy o tej samej masie w zależności od temperatury powierzchni metalicznej, na którą kuleczka ta została rzucona, otrzymuje się charakterystyczne krzywe, posiadające przebieg przedstawiony na rysunku 1. Z przebiegu krzywej wynika, że w pewnych dostatecznie niskich temperaturach, czas *t sek*, potrzebny do wyparowania wspomnianej kropelki z powierzchni metalicznej, jest stosunkowo dość znaczny (odcinek AT), w miarę wzrostu temperatury powierzchni metalicznej czas wyparowania (zanikania) szybko maleje do pewnego momentu, kiedy krzywa przechodzi przez minimum. W chwili tej czas parowania jest najkrótszy. Wyraża to odcinek BT_M. Jest to niejako temperatura najszybszego parowania. Najczęściej minimum to zaznaczone jest bardzo wyraźnie, poczem następuje znów gwałtowny wzrost czasu parowania w miarę dalszego wzrostu temperatury powierzchni. W pewnej wyższej temperaturze T_1 osiąga się maksymum czasu, potrzebnego na wyparowanie kropelki cieczy. W tej to temperaturze zaznacza się najbardziej wyraźnie zjawisko Leidenfrost'a, przyczem kuleczka oddzielona jest przypuszczalnie najlepiej izolacją pary, tworzącej warstewkę źle przewodzącą ciepło pomiędzy powierzchnią metalu, a kulką.

Badania Błaszkowskiej-Zakrzewskiej powtórzyliśmy, używając jako cieczy mieszanek napędowych, zawierających alkohol. W badaniach naszych chcieliśmy się przekonać, czy nie wystąpią indywidualne różnice pomiędzy poszczególnemi mieszankami, któreby mogły wskazywać na różne zachowanie się mgły, stykającej się z gorącemi ściankami cylindra lub z rozgrzaną powierzchnią tłoka. W miarę jednak dokonywanych obserwacyj, zauważyliśmy inne ciekawe zjawiska, które wystąpiły, gdy zamieniliśmy powierzchnię glinową na platynową.



Rys. 1.

Krzywa prędkości parowania kropelek cieczy z rozgrzanych powierzchni metalicznych według obserwacji H. Błaszkowskiej-Zakrzewskiej.

Istotnie już podczas badań wstępnych zauważyliśmy, jak wielki wpływ wywiera natura metalu, oraz charakter jego powierzchni. Jest to może najsłabsza, ale zarazem najciekawsza strona badań tego rodzaju, gdyż w miarę ogrzewania powierzchni, oraz stopniowego wyparowywania z niej coraz to nowych ilości substancji,

[1]) H. Błaszkowska-Zakrzewska, Bull. intern. de L'Acad. Sci. Polon. A 188, (1930). Następnie ukazało się bardziej szczegółowe badanie Z. Błaszkowskiej, Roczniki Chem. 691, 10. (1930).

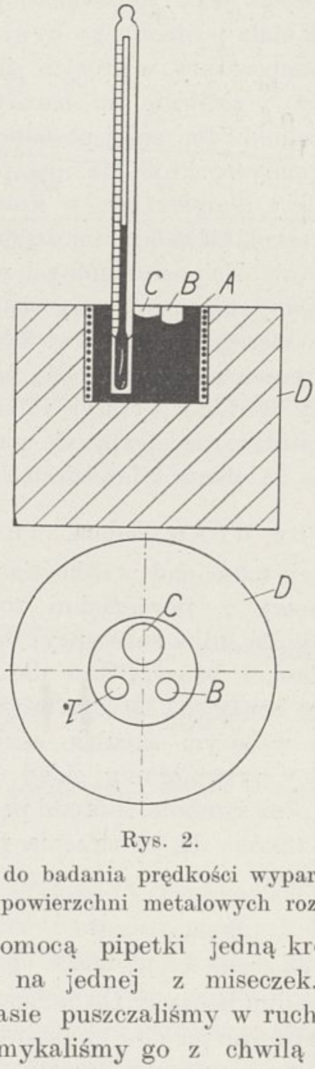
[2]) I. Mościcki i I. Broder, Roczniki Chem. 6. 321, (1926).

pokrywa się ona pozostałościami nielotnemi, które ją w znacznym stopniu aktywują. Z tego powodu notowaliśmy często zjawisko przesunięcia minimum i maksymum czasu parowania w kierunku temperatur niższych lub wyższych, w zależności od natury użytego metalu, oraz charakteru jego powierzchni. Aby nie komplikować zagadnienia, posługiwaliśmy się wyłącznie dwiema powierzchniami parowania, glinową i platynową, prowadziliśmy zaś pomiary, notując czas zanikania kropel w miarę ogrzewania powierzchni do temperatur coraz to wyższych. Jednakże dla zobrazowania zjawiska przesunięcia maksymów i minimów, przytaczamy również parę przykładów notowania czasu parowania, zarówno podczas stopniowego ogrzewania, jak też następnie podczas stopniowego oziębiania powierzchni parowania.

Za nielicznemi wyjątkami nie badaliśmy indywiduów chemicznych, lecz mieszaniny o dość rozmaitym składzie, jednakże natura i charakter zjawiska wyraźnie nie zależały od tego, czy użyto mieszaniny, czy też substancji indywidualnej. Nie poruszając tu zupełnie strony teoretycznej zagadnienia, uważając natomiast, że zebranie pewnego materjału doświadczalnego w zakresie mieszanek spirytusowych może z czasem rzucić światło na procesy, zachodzące w cylindrze motorów spalinowych, gdzie, podczas poruszania się tłoka mogą zachodzić zetknięcia kropelek paliwa, które jeszcze nie zdążyły się zamienić na parę, z rozgrzanemi ściankami cylindra i tłoka, wykonaliśmy odpowiednie badania nad prędkością wyparowywania kropli paliwa ciekłego, rzuconej na miseczkę z glinu lub platyny, wprawionej do masywnego bloku glinowego. W zasadzie badania te należało wykonać, posługując się blokiem srebrnym lub w ostateczności miedzianym, aby lepiej wyzyskać przewodzenie metali celem utrzymania niezmiennej temperatury w miejscu wyparowania cieczy. Budzić może wątpliwości także zagadnienie wyboru powierzchni, na którą ma być rzucona kropla wyparowywanego paliwa ciekłego. Jednakże, uważając badania nasze za orjentacyjne, a dla benzyny i mieszanek spirytusowych za porównawcze, podajemy do wiadomości publicznej zebrany materjał doświadczalny, zastrzegając się, że bliższe i bardziej systematyczne badania mogłyby doprowadzić do wyników bardziej pewnych i lepiej zdefinjowanych.

Przyrząd i wykonanie doświadczenia.

Jak wspomnieliśmy wyżej, do badania służył nam masywny blok glinowy, ogrzewany do odpowiednich temperatur. Mając pod ręką przyrząd Jentzsch'a[1]), który posiadał urządzenie do ogrzewania bloku metalowego o wymiarach 48 × 45 *mm*, użyliśmy go do ogrzewania naszego bloku glinowego *A*, zaopatrzonego w otwór *T* do umieszczenia w nim termometru, oraz dwie miseczki: platynową *B* (15 × 8 *mm*) i glinową *C* (22 × 6 *mm*). W chwili, gdy temperatura bloku osiągnęła 70 — 80⁰, umieszczaliśmy zapomocą pipetki jedną kroplę badanej cieczy na jednej z miseczek. W tym samym czasie puszczaliśmy w ruch sekundomierz i zamykaliśmy go z chwilą wyparowania cieczy. Doświadczenia te powtarzaliśmy w coraz to wyższej temperaturze, dochodząc do 520⁰ — 560⁰.



Rys. 2.
Przyrząd do badania prędkości wyparowywania kropel z powierzchni metalowych rozgrzanych.

[1]) Przyrząd Jentzsch'a służy do oznaczania temperatury samozapłonienia paliw ciekłych. Opisaliśmy go w pracy, zatytułowanej „Punkty samozapłonienia mieszanek spirytusowych".

Zanim przejdziemy do opisu otrzymanych wyników, chcemy zwrócić uwagę na osobliwość krzywych prędkości wyparowywania benzyny i mieszanek spirytusowych z powierzchni platynowej. Mianowicie charakter tych krzywych zmienia się w tym przypadku o tyle, że zamiast mniej lub więcej stromego odcinka *BC*, poprzedzonego minimum czasu parowania BT_M, (rysunek 1) notowaliśmy zazwyczaj raptowny skok od najkrótszego czasu (np. 1 *sek*) do najdłuższego czasu parowania (np. 13 *sek*). Uchwycenie temperatury powierzchni platynowej, w której następuje taki przeskok, niezawsze jest możliwe, gdyż najmniejsza jakaś nierówność powierzchni, lub pyłek ciała postronnego bywa powodem obniżenia temperatury, w którym się ten przeskok pojawia; przeciwnie im bardziej gładka jest powierzchnia i im mniej posiada drobnych ciałek postronnych, które do niej przylgnęły, tem wyżej leży temperatura, w której występuje ów przeskok od minimum do maksymum czasu parowania. Na poszczególnych wykresach, które podajemy niżej, ujawnia się to bardzo wyraźnie na szeregu przykładów. Zygzakowate linje na wykresach wskazywać będą, że przeskok obserwowany był raz w wyższej, to znów w niższej temperaturze, rozciągając się w niektórych przypadkach na obszar kilkudziesięciu stopni[1]).

Dane doświadczalne.

Obserwacje nasze nad prędkością parowania kropelek cieczy z powierzchni rozgrzanych wykonaliśmy dla kilku substancyj indywidualnych, jak alkohol, benzen, oraz dla paliw ciekłych, a więc benzyny i szeregu mieszanek, zawierających w swym składzie alkohol.

W tablicy przytaczamy skład mieszanek zbadanych, oraz symbole, któremi posługujemy się dalej w tekście dla oznaczenia poszczególnych mieszanek.

Symbol mieszanki.	Objętościowy skład.
PA	50 spirytusu 94°+30 benzyny+20 benzolu + 3 eteru
PB	50 alkoholu+40 benzyny+10 benzolu
PC	50 spirytusu 92°+20 gazoliny+30 benzolu.
PD	50 spirytusu 92°+20 benzyny+30 benzolu+5 eteru.
DA	70 spirytusu 92° + 30 eteru
DB	90 alkoholu + 10 eteru.
KP	30 alkoholu + 70 benzyny.
S	86 spirytusu 85° + 10 benzyny + 2 benzolu+2 eteru.
JA	40 spirytusu 96°+50 benzolu+10 solvent nafty + 0,5 kw. olein.
JB	30 spirytusu 96°+45 benzolu + +25 benzyny + 0,5 kw. olein.

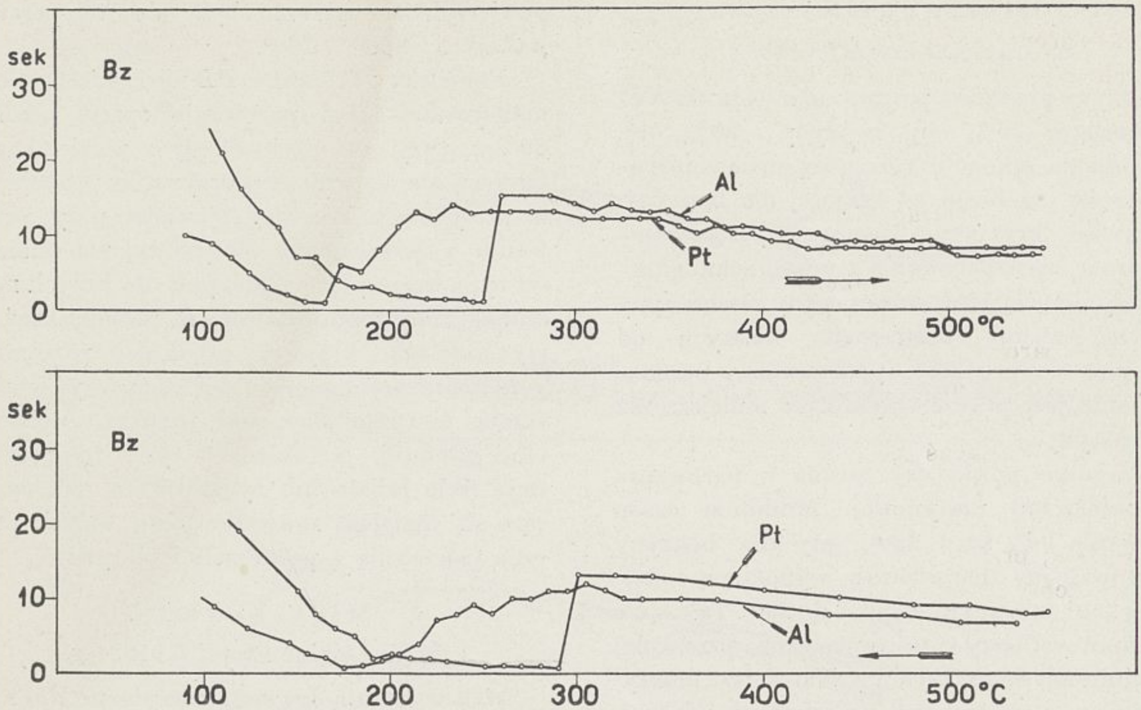
Benzyna.

Średni ciężar kropli 0.0109 *g*

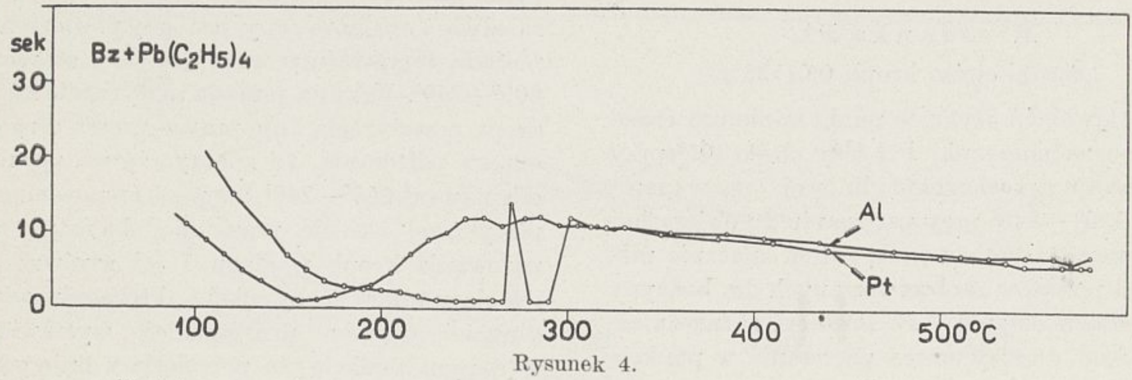
W przypadku benzyny zbadaliśmy przebieg parowania zarówno podczas stopniowego ogrzewania, jak też i podczas oziębiania bloku. Wpływ aktywacji powierzchni zaznacza się tu w obu przypadkach bardzo wyraźnie. Niewątpliwą jest rzeczą, że minimum prędkości parowania na powierzchni glinowej, bardziej rozwiniętej, gdyż pokrytej tlenkami glinu, leży w temperaturach znacznie niższych 150°—170°, wówczas gdy wyparowanie tej samej ilości mieszaniny ciekłej z powierzchni gładkiej platynowej leży niewątpliwie znacznie wyżej, przytem już bardzo nieznaczne odkształcenie powierzchni powoduje przeskok od minimum do maksymum. Dlatego też temperatura przeskoku dokładnie zdefinjowana być nie może, bo uzależniona jest od czynników zupełnie przypadkowych. Tak więc w przypadku benzyny i powierzchni platynowej notowane były dwa przeskoki w 260° i w 290°. Nie jest przytem wyłączone, że możnaby się było posunąć jeszcze o parę stopni wyżej. Faktem jest wszakże, że istnieje obszar odpowiednich temperatur, w których parowanie zachodzi bardzo prędko i obok niego bezpośrednio obszar, w którym czas parowania jest najdłuższy.

Dalszy przebieg zjawiska w temperaturach ponad 350° wykazuje stopniowy spadek prędkości parowania niewątpliwie mniej uzależniony od wpływów przypadkowych, związanych z charakterem powierzchni parowania. To samo powiedzieć można o pierwszej części odcinka krzywej. Mimo przesunięć punktów minimum parowania, charakter samych krzywych widocznie uzależniony jest w stopniu bardzo znacznym od natury powierzchni. Z rysunku widać, że prędkości wyparowywania benzyny z powierzchni platynowej są mniejsze w niższych temperaturach, aniżeli odpowiednie

[1]) W. Świętosławski i S. Bąkowski, Bull. Intern. Acad. Sci. Polonaise A. 191, (1930).



Rysunek 3.
Krzywe prędkości parowania kropel benzyny z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej. Górny wykres podaje przebieg zjawiska podczas stopniowego ogrzewania bloku, dolny — podczas jego oziębiania.



Rysunek 4.
Krzywa prędkości parowania kropel benzyny z dodatkiem 0,08% czteroetylku ołowiu z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.

prędkości, notowane w przypadku powierzchni glinowej. Aczkolwiek granice temperatur najprędszego wyparowania z powierzchni glinowej i platynowej różnią się znacznie między sobą, prędkości wyparowania w punkcie minimum są bardzo do siebie zbliżone. To samo mniej więcej powiedzieć można i o maksymum czasu parowania.

Chcąc się przekonać, czy obecność środków hamujących detonację w cylindrze (środków przeciwstukowych) wpłynie na charakter badanego zjawiska, wykonaliśmy odpowiednie badania nad benzyną, zawierającą 0,08% obj. $Pb\,(C_2H_5)_4$. Wykres 4 przedstawia przebieg zjawiska. Porównanie otrzymanych krzywych z poprzedniemi wskazuje wyraźnie, że nieznaczny dodatek czteroetylku ołowiu praktycznie nie wpływa na przebieg parowania. Zaznaczymy tylko, że w przypadku użycia powierzchni platynowej zanotowano w granicach pomiędzy 270^0— 300^0 dwa przeskoki od minimum do maksymum parowania. Zgadza się więc to z wyrażonem wyżej przypuszczeniem, że obszar temperatur w pobliżu punktu przeskoku jest dość szeroki, a przeskoki same zależą najwidoczniej od przypadkowej struktury samej powierzchni.

Mieszanka KP.

Średni ciężar kropli 0,01238 *g*.

Krzywe prędkości parowania mieszanki *KP*, zawierającej 70% obj. benzyny i 30% obj. bezwodnego alkoholu różnią się nieco w pierwszej części przebiegu od krzywej dla benzyny. Tak więc krytyczny punkt występowania minimum czasu parowania z powierzchni glinowej leży poniżej 125°, wówczas gdy dla benzyny nie znaleźliśmy temperatur niższych od 150°, pozatem prędkość wyparowania w punkcie minimum jest prawie trzykrotnie mniejsza niż dla benzyny.

To samo powiedzieć można o parowaniu z powierzchni platynowej. Minimum czasu parowania leży tu w 220°, gdy dla benzyny zanotowaliśmy temperaturę, wynoszącą conajmniej 260°, mogącą dochodzić do 290°. Tak samo nie zanotowaliśmy tutaj raptownego przeskoku od minimum do maksymum. Natomiast maksymum parowania jest tylko nieznacznie większe, niż w przypadku benzyny (od 15—17 *sek*). Przytem maksymum to leży dla obu krzywych pomiędzy 250° — 300°.

Mieszanka PA.

Średni ciężar kropli 0,01138 *g*.

Jak widać z wykresu punkt minimum czasu parowania mieszanki *PA* leży około 105° przy parowaniu z powierzchni glinowej, oraz w granicach 190°— 240° przy parowaniu z powierzchni platynowej. Punkty te są zatem znacznie niższe od punktów zaobserwowanych dla benzyny oraz dla mieszanki *KP*. Pozatem zaznacza się wyraźnie dłuższy okres parowania w punkcie maksymum (22 — 23 *sek*), co się tłumaczy większą zawartością w mieszance substancyj, posiadających wysokie ciepło parowania (woda i alkohol). Krzywa stopniowego zmniejszania się czasu parowania ze wzrostem temperatury mało się różni od linji prostej, osiągając już w w 500° wartość o połowę mniejszą, aniżeli w punkcie maksymum.

Mieszanka PB.

Średni ciężar kropli 0,01097 *g*.

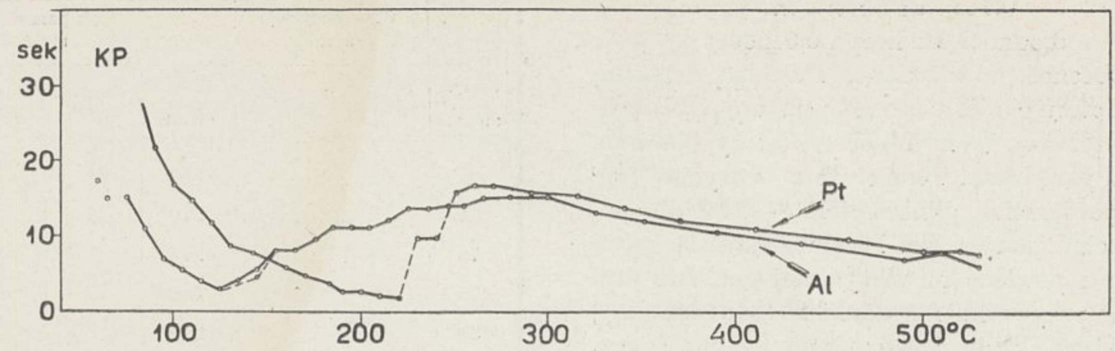
W przypadku mieszanki PB, minimum czasu parowania z powierzchni glinowej zanotowaliśmy, gdy temperatura bloku wynosiła 115°, podczas parowania z powierzchni platynowej minimum to zanotowane było, gdy metalowa powierzchnia ogrzana była do temperatur wyższych: 230° — 260°.

Ponieważ mieszanka *PB* nie zawiera wody, maksymum czasu parowania spada poniżej 20 *sek*, przy zetknięciu cieczy z powierzchnią glinową, a wynosi 20 *sek* w przypadku powierzchni platynowej. Przebieg zjawiska przy parowaniu z powierzchni platynowej nie odbiega od typu krzywych, zbadanych dla innych mieszanek, inny kształt natomiast posiada krańcowy odcinek krzywej prędkości parowania w temperaturach ponad 160°. Zaznaczyć jednak trzeba, że i inne mieszanki, parując z powierzchni glinowej, w obszarze tych temperatur dają linje faliste lub zygzakowate, odznaczające się mniejszą prawidłowością, aniżeli podczas parowania z powierzchni platynowej.

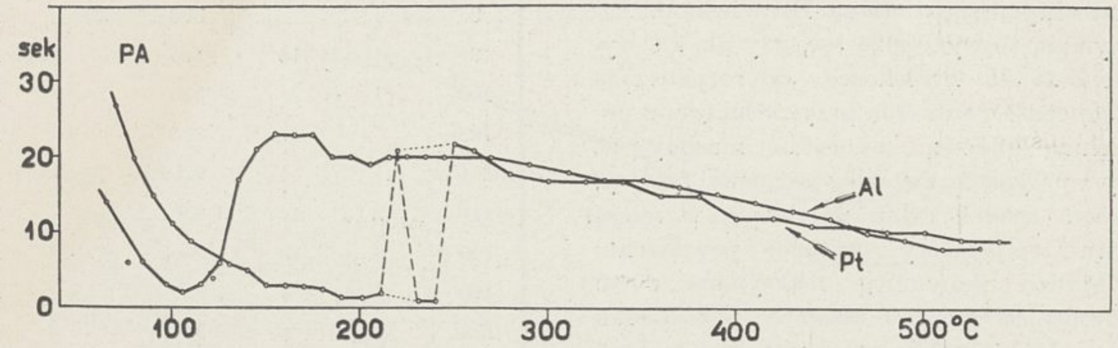
Mieszanka PC.

Średni ciężar kropli 0,01224 *g*.

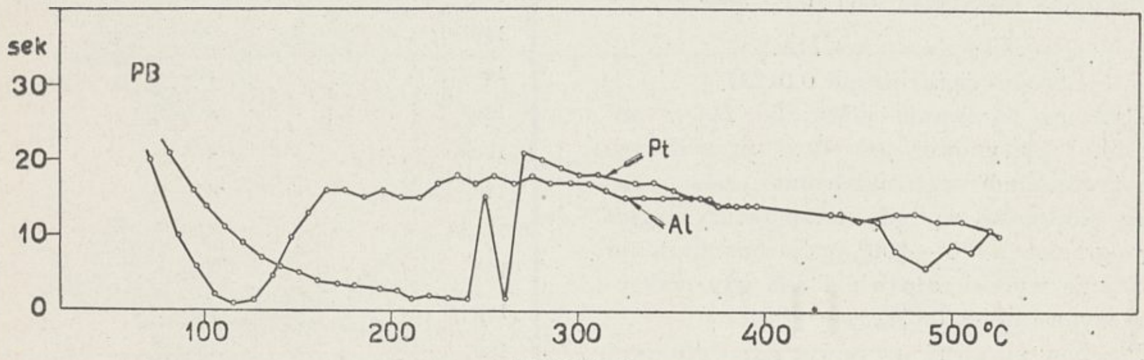
Jak wskazują krzywe, otrzymane dla mieszanki *PC*, badanie parowania z powierzchni platynowej dało nadzwyczaj typowy przebieg zjawiska. Mianowicie obszar minimum czasu parowania z powierzchni platynowej, wynoszący zaledwie 1 *sek*, notowany jest, gdy powierzchnia posiada temperatury wahające się w granicach 200°—240°. Krzywa posiada tu wyraźnie zaznaczoną przeciwległą linję prawie prostą długiego okresu parowania, to znaczy, że na pewnym odcinku od 200°—240° temperatur powierzchni platynowej istnieje prawdopodobieństwo wyparowania kropli w ciągu 1 *sek* zarówno jak i w ciągu takiej liczby sekund, która odpowiada długości odcinka prostopadłej, wystawionej w danym punkcie do przecięcia z linją górną długiego okresu parowania. Porównywając najczęściej obserwowane zjawisko przy parowaniu z powierzchni platynowej z przebiegiem tego zjawiska przy użyciu powierzchni glinowej zaobserwować można, że właśnie w tym samym obszarze temperatur krzywa przebiega nieprawidłowo, wykazując jakgdyby przejście pośrednie do zwykłego przebiegu zjawiska na płytce glinowej od takiegoż przebiegu na powierzchni platynowej. Ciekawy jest również fakt, że aczkolwiek mieszanka zawiera znaczne ilości gazoliny, a więc składnika bardzo lotnego, czas maksymum parowania jest tu największy z dotychczas przytoczonych, sięga bowiem 35 *sek* w przypadku powierzchni platynowej i 28 *sek* w przypadku glinowej.



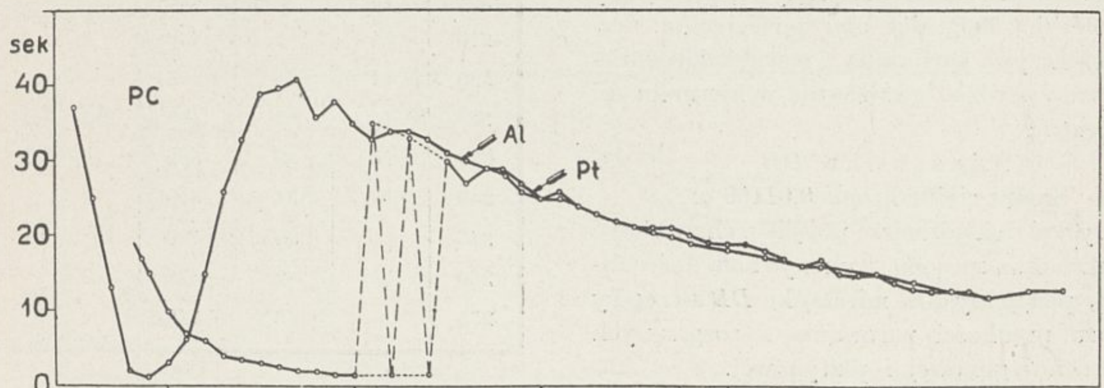
Rysunek 5.
Krzywe prędkości parowania kropel mieszanki KP z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 6.
Krzywe prędkości parowania kropel mieszanki PA z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 7.
Krzywe prędkości parowania kropel mieszanki PB z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 8.
Krzywe prędkości parowania kropel mieszanki PC z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.

Mieszanka PD.
Średni ciężar kropli 0,01266 *g*.

Obecność w mieszance *PD* nieco większej ilości eteru obniża nieco temperaturę powierzchni metalowej, dla której obserwujemy minimum czasu parowania. Temperatura ta wynosi 100° dla powierzchni glinowej i 190°—215° dla powierzchni platynowej. Przebieg zjawiska parowania z powierzchni platynowej jest taki sam jak w przypadku mieszanki *PC*, co wskazuje, że zmiana składu mieszanek nie wpływa znacznie na charakter przebiegu zjawiska. Znaczne natomiast różnice występują przy porównaniu czasu maksymum parowania. Dla mieszanki *PD* maksymum to wynosi 24 *sek*, gdy dla *PC* wynosi ono 25 *sek*. Przechodząc do rozpatrzenia krzywej czasu parowania przy zetknięciu z powierzchnią glinową, zanotować musimy, że i w tym przypadku przebieg jest mniej typowy, przyczem spadek czasu parowania w miarę wzrostu temperatury ogrzanej powierzchni jest bardzo nieznaczny, maksymum czasu parowania jest znacznie niższe na powierzchni glinowej 15—16 *sek* i utrzymuje się z małemi zmianami w szerokich granicach temperatur powierzchni metalowej od 200°—400°.

Mieszanka DA.
Średni ciężar kropli 0,01227 *g*.

Przebieg parowania mieszanki *DA* z powierzchni platynowej jest dość prawidłowy. Punkt minimum oraz maksymum czasu parowania notowane są, gdy temperatury bloku leżą w granicach 170°—200°, przyczem minimum parowania wynosi zaledwie 1 *sek*, gdy maksymum wynosi około 38 *sek*.

Przebieg zjawiska na powierzchni glinowej jest również dość typowy. Zaznacza się pozatem podobieństwo odcinka krzywej począwszy od 200° do 500°, dla obu powierzchni, aczkolwiek krzywa parowania z powierzchni glinowej spada bardziej gwałtownie w kierunku osi temperatur.

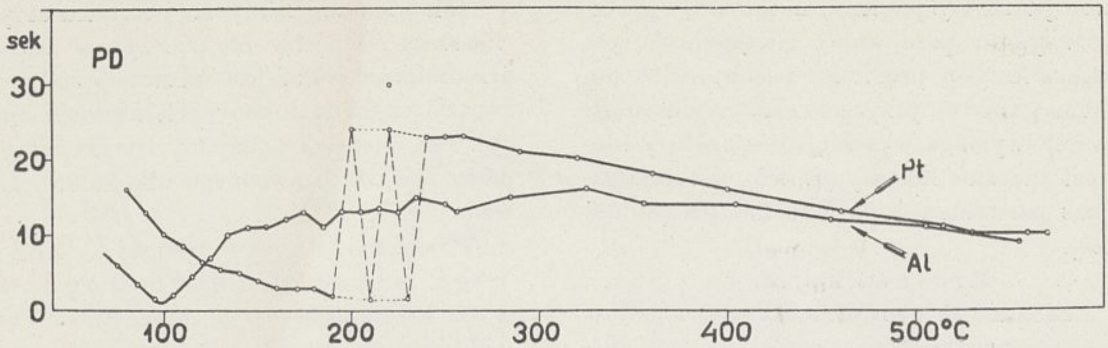
Mieszanka *DB*.
Średni ciężar kropli 0,01169 *g*.

Aby dać dokładniejsze pojęcie o charakterze zjawiska, oraz sposobie wykonywania doświadczenia, podajemy dla mieszanki *DB* szczegóły pomiaru prędkości parowania z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.

Pod względem swego zachowania się podczas parowania z powierzchni platynowej mieszanka *DB* przypomina mieszankę *PC*.

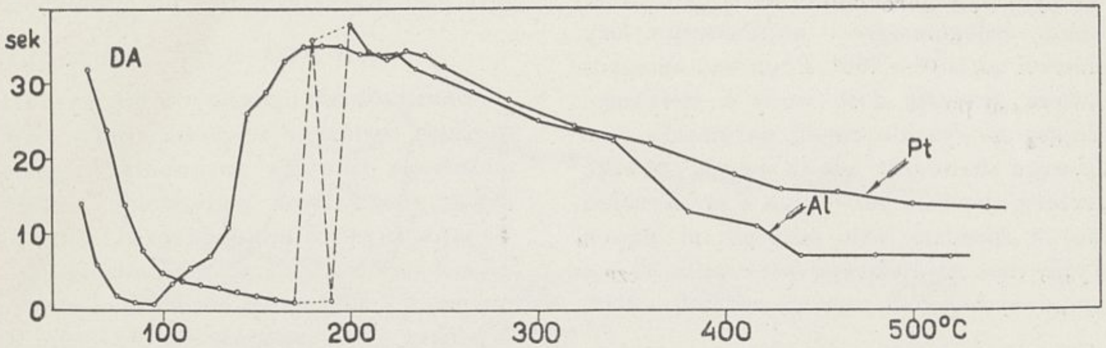
Temp. pow. metal.	Czas parowania *w sek* na pow. glinow.	Czas parowania *w sek* na pow. platynow.	Temp. pow. metal.	Czas parowania *w sek* na pow. glinow.	Czas parowania *w sek* na pow. platynow.
60	19		260	16	30
65		37	270	17	2
70	6		275		28
75		30	280	17	2
80	1		285		25
85	1	25	290	18	26
90	1		295		26
95	1		300	20	25
98		15	305		25
100	1		310	19	24
103		14	315		24
105	1		320	19	23
110	2	11	330	16	22
115	3	10	340	17	21
120	3	8	350	18	20
125	4	8	360	18	20
130	5	·	370	16	20
135	5	7	380	17	19
140	6	5	390	8	18
145	6		395	5	
150	7	5	400	5	18
160	7	4	405	5	10
170	7	4	410	5	10
175		3	415	5	10
180	6		420	5	11
183		3	430	5	11
190	10	3	440	4	12
200	12	3	450	3	
205	13	2	460		12
210	14	2	470	3	
220	14	35	485		12
225	16	2	495	2	
233	16	35	502		11
240	16	34	510	2	
245		32	520		11
250	15	2	530	2	
255		2	540	2	11

Prawdopodobieństwo najkrótszego i najdłuższego parowania leży tu w granicach dość szerokich od 210°—280°, zaznacza się przytem



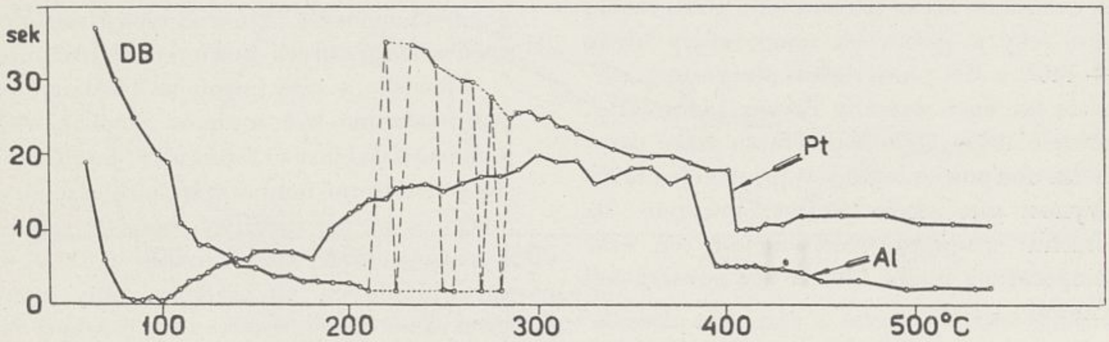
Rysunek 9.

Krzywe przebiegu parowania kropel mieszanki PD z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



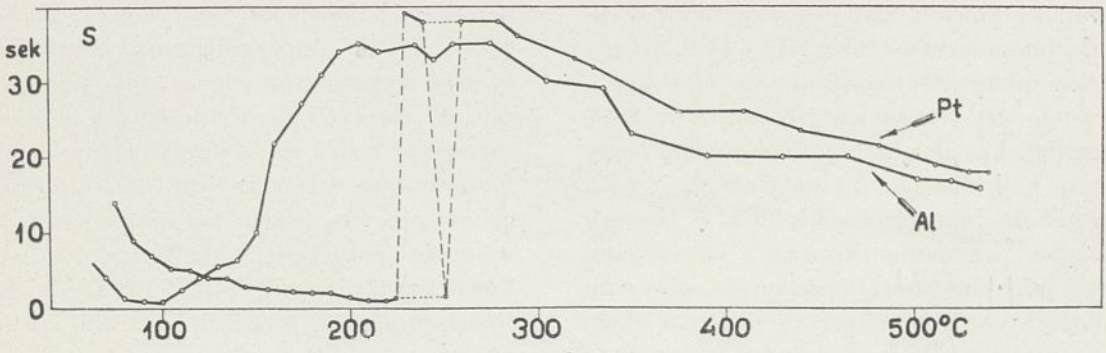
Rysunek 10.

Krzywe przebiegu parowania kropel mieszanki DA z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 11.

Krzywe przebiegu prędkości parowania mieszanki DB z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 12.

Krzywe przebiegu prędkości parowania mieszanki S z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.

bardzo wyraźnie (6 punktów minimum, 8 punktów maksymum parowania). Nieregularna jest natomiast krzywa prędkości parowania z powierzchni glinowej, przyczem czas najdłuższego parowania wymaga wysokiej temperatury bloku i jest znacznie krótszy (20 *sek*), niż najdłuższy czas parowania z powierzchni platynowej (35 *sek*).

Mieszanka *S*.

Średni ciężar kropli 0,01369 *g*.

Przebieg prędkości parowania kropelek mieszanki *S* z powierzchni platynowej należy do typowych, obszar temperatur tej powierzchni, przy którym występuje jednocześnie możliwość parowania najkrótszego i najdłuższego, leży w granicach od 210⁰—260⁰. Ponieważ mieszanka zawiera znaczną ilość wody i spirytusu, posiadających wysokie ciepło parowania, czas najdłuższego parowania jest tu wysoki (38 *sek*).

Przebieg zjawiska parowania z powierzchni glinowej w zasadzie mało odbiega od innych krzywych, czas najdłuższego parowania 35 *sek* utrzymuje się w szerokich granicach 200^0— 280^0.

Mieszanka JA.

Średni ciężar kropli 0,01256 *g*.

Jak wskazują krzywe, otrzymane dla mieszanki *JA*, minimum czasu parowania z powierzchni glinowej leży w granicach temperatury bloku 120^0— 140^0, a dla powierzchni platynowej rozciąga się na dość znaczny obszar temperatur, mianowicie 160^0—230^0. Maksymum czasu parowania dla obu powierzchni jest prawie jednakowe, wynosi ono około 20 *sek*, przytem dla powierzchni glinowej obserwujemy ten czas dla temperatury bloku 170^0, a dla powierzchni platynowej — 250^0.

Mieszanka JB.

Średni ciężar kropli 0,01164 *g*.

W przypadku mieszanki *JB* minimum czasu parowania z powierzchni glinowej zanotowaliśmy dla temperatury bloku 110^0—140^0, dla powierzchni platynowej znajduje się ono wyżej, mianowicie dla temperatury bloku 190^0—220^0. Dla powierzchni platynowej obserwujemy nagły skok od najkrótszego do najdłuższego czasu parowania dla temperatury bloku 235^0. Następnie krzywe parowania zarówno z powierzchni glinowej jak i platynowej opadają stopniowo ku osi temperatur, a w temperaturze bloku około 500^0, czas parowania posiada wartość o połowę mniejszą, niż w punkcie maksymum.

Jak wspomnieliśmy na początku artykułu, charakter zjawiska nie zależy od tego, czy przedmiotem badań jest substancja indywidualna, czy też mieszanina dwóch lub wielu substancyj. Dla ilustracji podajemy wyniki otrzymane przez nas dla bezwodnego alkoholu, oraz benzenu.

Prędkość parowania bezwodnego alkoholu etylowego (średni ciężar kropli 0,01097 *g*) przedstawia wykres widoczny na rysunku 15.

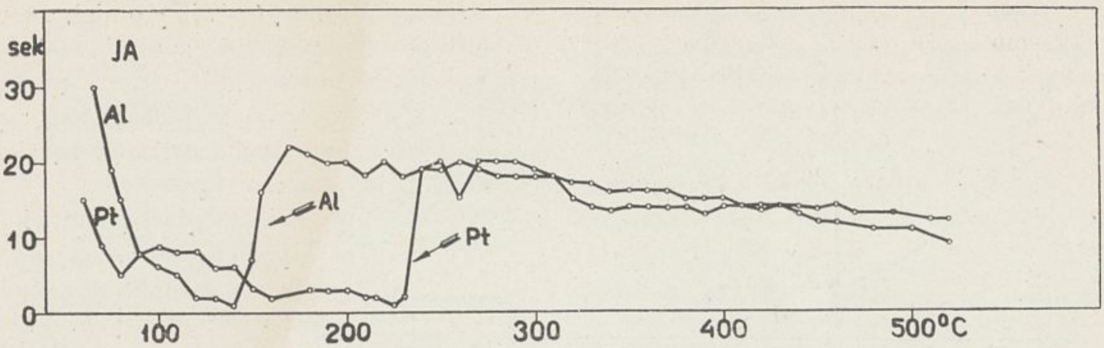
Prędkość parowania benzenu (średni ciężar kropli 0,01609 *g*) widzimy na wykresie przedstawionym na rysunku 16.

UWAGI KOŃCOWE.

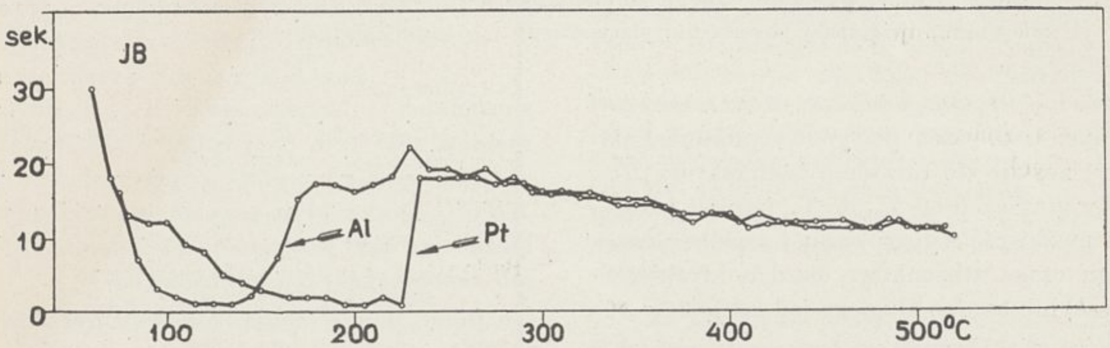
Spostrzeżenia opisane w niniejszym artykule nie były związane ze szczegółowem badaniem ciekawego zjawiska parowania kropelek cieczy z rozgrzanych powierzchni metalowych. Badania te zainicjowane przez H. Błaszkowską-Zakrzewską, prowadzone są obecnie przez Z. Błaszkowską. Tematem tym zajęliśmy się przygodnie dla przyczyn, wspomnianych we wstępie artykułu. Jednakże dokonane obserwacje umożliwiają wypowiedzenie kilku uwag o przebiegu zjawiska parowania cieczy chemicznie jednorodnych i niejednorodnych z rozgrzanych powierzchni platynowych.

Zjawisko w swej formie najbardziej typowej przedstawione być może za pomocą wykresu, przedstawionego na rysunku 14. Jeżeli na osi odciętych notować temperaturę powierzchni platynowej, a na osi rzędnych czas (w sekundach) wyparowania kropelki (około 0,01 *g*) cieczy indywidualnych lub ich mieszaniny, otrzymuje się wykres, który może być podzielony na trzy części.

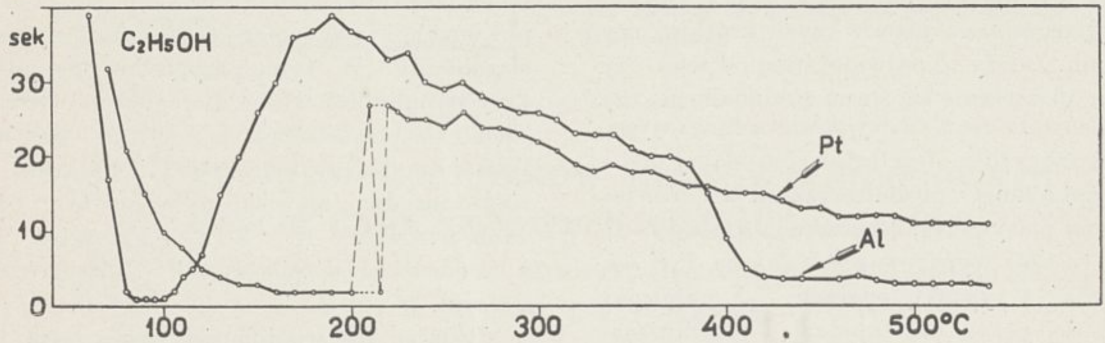
Część *AB* odpowiada szybko malejącym czasom parowania w miarę wzrostu temperatury powierzchni platynowej do temperatury T_m. W chwili osiągnięcia tej temperatury czas wyparowania cieczy staje się najmniejszy. W naszych doświadczeniach wynosił on zazwyczaj 1 do 2 *sek*. Z drugiej strony wydzielić możemy inną część krzywej *C'D*, odpowiadającej malejącym czasom parowania cieczy z powierzchni rozgrzanych do temperatur stosunkowo bardzo wysokich. Na wykresie granice tych temperatur wynoszą T_2 i 550^0. Wreszcie istnieje trzeci obszar temperatur od T_m do T_1, dla których zaobserwowaliśmy zjawisko bardzo



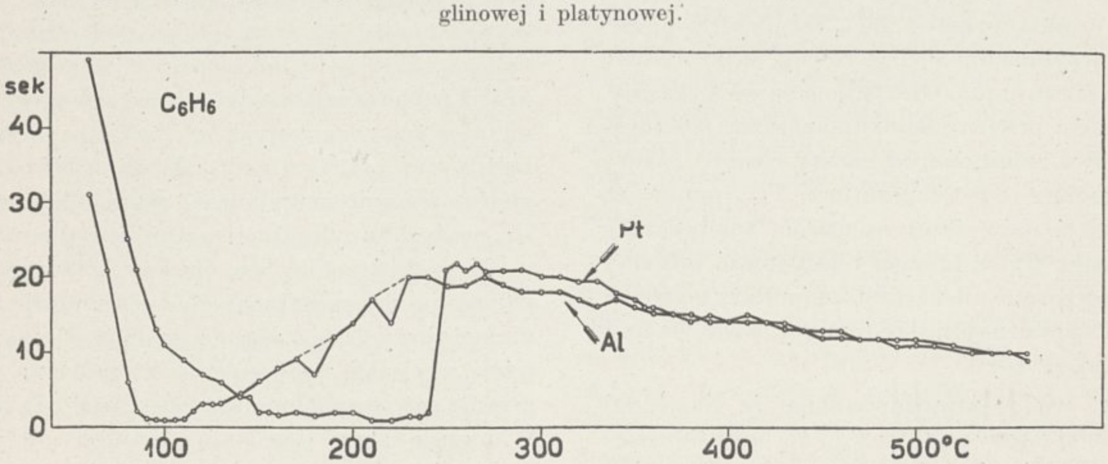
Rysunek 13.
Krzywe przebiegu prędkości parowania mieszanki JA z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



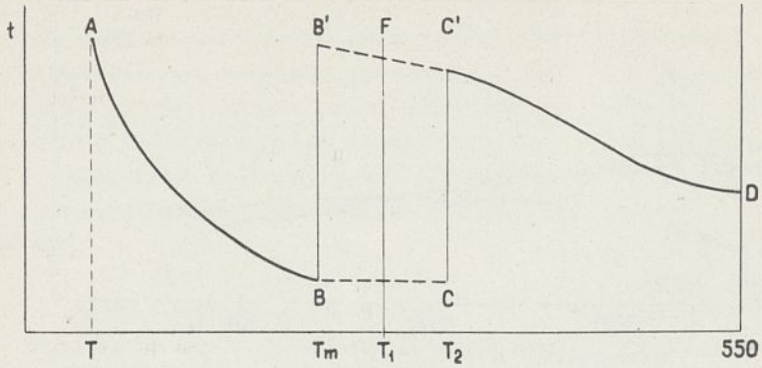
Rysunek 14.
Krzywe przebiegu prędkości parowania mieszanki JB z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 15.
Krzywe przebiegu prędkości parowania bezwodnego alkoholu etylowego z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 16.
Krzywe przebiegu prędkości parowania benzenu z rozgrzanych powierzchni glinowej i platynowej.



Rysunek 17.
Typowy przebieg zjawiska parowania cieczy indywidualnych i ich mieszanin z rozgrzanej powierzchni platynowej.

ciekawe, i o ile nam wiadomo, dotychczas nienotowane. Oto, jeżeli platynowa powierzchnia ogrzana zostaje do dowolnej temperatury T_1, leżącej w granicach od T_m, do T_2, istnieje jednoczesna możliwość wyparowania kropelki cieczy w ciągu czasu stosunkowo bardzo krótkiego, (1—2 *sek*) lub bardzo długiego (od 25 do 35 *sek*).

Opuszczając kropelkę cieczy na powierzchnię platynową, rozgrzaną do jednej ze wspomnianych temperatur, niepodobna przewidzieć, czy wyparowanie zajdzie w czasie krótkim, czy dłuższym. Zależy to najwidoczniej od tego, czy nastąpi utworzenie się stanu sferoidalnego, czy też przeciwnie ciecz zwilży powierzchnię i wyparuje bardzo prędko. Jeżeli stan sferoidalny utworzy się natychmiast po umieszczeniu kropli na powierzchni platynowej, rozgrzanej do temperatury T_1, to czas wyparowania wyniesie T_1F *sek*. Jak widać z rysunku odcinek T_1F obliczony być może przez ekstrapolację, przedłużając prawie prostą linję $C'D$ w kierunku B'. Jeżeli jednak stan sferoidalny się nie utworzy, czas wyparowania wyniesie BT_m *sek*, czyli w pierwszem przybliżeniu będzie równy najkrótszemu czasowi parowania. Obserwacje nasze wykazały, że istnieje pewien obszar temperatur, rozciągający się w zależności od natury cieczy i natury powierzchni od temperatury T_m (punkt B) do jakiejś najwyższej osiągalnej temperatury T_2 (punkt C), w którym obserwować możemy czasy wyparowania najkrótsze (punkty leżące na linji BC), oraz najdłuższe (punkty, leżące na linji pochyłej B' C').

Jest wielce prawdopodobne, że dla jednej i tej samej cieczy punkty T_m i T_2 będą się zmieniały w zależności od natury powierzchni. Im mniej skaz posiadać będzie powierzchnia platynowa (mówimy o niej, ale prawdopodobnie znaleźć można inne powierzchnie, które będą dawać te same zjawiska), tem wyższą granicę przedstawiać będzie temperatura T_2.

Rozpatrzyliśmy zjawisko w jego czystej formie. Mogą jednakże zachodzić komplikacje, zmieniające kształt krzywych, o których mowa. Tak więc, podczas parowania kropelka może na początku zwilżyć powierzchnię i parować bardzo prędko, w pewnej zaś chwili może ona przejść w stan sferoidalny i wyparowywać z pewnem opóźnieniem. W tym przypadku będziemy mogli znaleźć szereg punktów leżących w polu $BB'C'C$. Doskonałym przykładem takiego przebiegu zjawiska jest rysunek 7 (mieszanka PB) lub też rysunek 5 (mieszanka KP).

Jeżeli powierzchnia nie jest dostatecznie gładka, jeżeli więc np. pokryta jest tlenkiem metalu lub innemi zanieczyszczeniami, istnieć mogą zapewne zjawiska kolejnego zwilżania powierzchni i ponownego przejścia cieczy w stan sferoidalny. W tym przypadku otrzymamy krzywe mniej lub więcej nieregularne. Gdy wreszcie cała powierzchnia pokryta jest nierównościami i pod względem składu chemicznego jest niejednorodna, zjawisko przebiega tak, jak to zaobserwowała H. Błaszkowska - Zakrzewska w pierwszych badaniach tego rodzaju.

Podając do wiadomości szereg zanotowanych faktów, nie wyciągamy z nich żadnych praktycznych wniosków, uważając jedynie, że materjał może być w przyszłości wyzyskany nietylko w zakresie badań teoretycznych nad prędkością parowania kropelki cieczy z powierzchni metalowych rozgrzanych, ale także w zakresie zastosowań praktycznych, gdy chodzić będzie o głębsze wniknięcie w zjawiska spalania się zawiesin ciekłych w cylindrach motorów spalinowych.

Na zakończenie wspomnimy, że prędkość parowania mieszanek napędowych z powierzchni metalowych nie ulega zasadniczej zmianie, jeżeli w chwili umieszczenia kropelki na rozgrzanej powierzchni metalowej paliwo to zapalić. Widocznie stan sferoidalny istnieje nietylko na granicy ciecz—powierzchnia stała rozgrzana, ale też ciecz—gazy spalinowe, tworzące płomień.

RÉSUMÉ

En connexion avec des études de mélanges de carburants liquides contenant de l'alcool, on a mesuré la vitesse d'évaporation de mélanges se trouvant sur des surfaces métalliques (d'aluminium et de platine), chauffées à des températures de 70° à 550°. On a étudié 10 mélanges et comme liquides simples, l'alcool éthylique et le benzène. Le tableau inséré ci-dessous contient les symboles des mélanges et leur composition volumétrique.

Désignation du mélange	La composition volumétrique
PA	50 d'alcool à 94° + 30 de benzine + + 20 de benzène + 3 d'éther
PB	50 d'alcool absolu + 40 de benzine + + 10 de benzène
PC	50 d'alcool à 92° + 20 de gazoline + + 30 de benzène
PD	50 d'alcool à 92° + 20 de benzine + + 30 de benzine + 5 d'éther
DA	70 d'alcool à 92° + 30 d'éther
DB	90 d'alcool absolu + 10 d'éther
KP	30 d'alcool absolu + 70 de benzine
S	86 d'alcool à 85 + 10 de benzine + + 2 de benzène + 2 d'éther
JA	40 d'alcool à 96° + 50 de benzène + + 10 de solventnaphtha + 0,5 d'acide oleique
JB	30 d'alcoo à 96° + 25 de benzine + + 45 de benzène + 0,5 d'acide oléique

Le poids moyen d'une goutte était de 0,01 *g* environ. La relation entre la durée de l'évaporation et la température de la surface chauffée a été mise en évidence sous la forme graphique. La marche de l'évaporation des carburants liquides se trouvant sur une surface d'aluminium était analogue à celle qui a été observée par M-me H. Błaszkowska-Zakrzewska.

La courbe avait en général un caractère uniforme et présentait nettement un minimum et un maximum de la durée de l'évaporation. Pendant l'évaporation d'une goutte de liquide placée sur une surface de platine chauffée on a observé un phénoméne qui n'a pas été noté jusqu'à présent et qui consiste dans le fait — que dans un certain intervalle de températures de la surface chauffée l'évaporation peut devenir très rapide ou relativement très lente. Dans ce cas le minimum de la durée de l'évaporation exige un chauffage de la surface de platine à une température supérieure à celle qui est necessaire lorsqu'il s'agit d'une surface d'aluminium. On n'a pas trouvé des différences entre l'évaporation de mélanges et de liquides dont ces mélanges sont composés.

Les graphiques insérés dans le texte font voir la relation, qui existe entre la durée de l'évaporation de gouttes de différents combustibles liquides et la température de la surface de platine ou d'aluminium, sur laquelle les gouttes du combustible étudié ont été projetées.

Otrzymywanie bezwodników kwasów karbonowych bez użycia chlorowcowych związków fosforu

Méthode pour obtenir les anhydrides des acides carboxyliques sans l'emploi de composés du phosphore

† Dr. T. PYTASZ i T. I. RABEK

Zakład chemji organicznej Politechniki Warszawskiej

Praca powyższa wykonana była w roku 1925. Obecnie po śmierci ś. p. T. Pytasza w związku z pośmiertnem wydaniem i publikowaniem jego prac podajemy ją do druku. Ze względu na ten charakter starałem się utrzymać ją w takim stanie, w jakim była podówczas, chociaż metoda sama jest już obecnie przestarzała i nie może konkurować z nowemi sposobami katalitycznemi. Z tego samego względu podaję wyciąg literatury (str. 534) do 1925 pomimo ogromnej ilości prac po tym okresie. Poza niewielkiemi poprawkami koniecznemi ze względów technicznych artykuł pozostawiłem bez zmiany.

Inż. T. I. Rabek

Sprawa otrzymywania taniemi sposobami bezwodników kwasów organicznych, a w szczególności bezwodnika octowego po dziś dzień doniosłe ma znaczenie. Bezwodnik octowy bowiem, znajduje duże zastosowanie w przemyśle organicznym jako środek acetylujący do fabrykacji acetylocelulozy, preparatów farmaceutycznych, półproduktów wielkiego przemysłu organicznego i t. p.

Sposób otrzymywania bezwodnika octowego, podany przez Gerhardt'a, działaniem $POCl_3$ na octan potasowy[1]) lub chlorku acetylu na sole kwasu octowego[2]) nie mógł, oczywiście znaleźć zastosowania technicznego na dużą skalę, ze względu na wysoką cenę preparatów fosforowych i chlorku acetylu. Dlatego też usiłowano z mniejszym lub większym powodzeniem stosować inne środki odwodniające. Reż

akcja bowiem otrzymywania bezwodników kwasowych z kwasów karbonowych da się w rezultacie sprowadzić do odwodnienia np.

$$2\ CH_3CO_2H = (CH_3CO)_2\,O + H_2O$$

Środki odwadniające, mogące doprowadzić do pożądanego celu, możemy z grubsza podzielić na trzy grupy: 1) bezwodniki 2) haloidki kwasów mineralnych i organicznych 3) inne sposoby oparte na działaniu wymienionych wyżej związków. Muszą to być substancje wiążące wodę odczepioną od kwasu octowego, chemicznie, czy to bezpośrednio jeśli mamy do czynienia z wolnym kwasem, według reakcji wyżej wymienionej, czy to pośrednio w postaci Na_2O jeśli wychodzimy z soli sodowych np.:

$$2\ CH_3COONa \rightarrow (CH_3CO)_2O + Na_2O$$

Przy zastosowaniu pierwszej z wymienionych wyżej grup, środków odwadniających otrzymamy przy użyciu wolnego kwasu jako produktu wyjściowego, bezwodnik octowy oraz wolny kwasu użytego bezwodnika np.:

$$2\ CH_3COOH + SO_3 = (CH_3CO)_2\,O + H_2SO_4$$

względnie sól, jeśli produktem wyjściowym był octan np.:

$$2\ CH_3COONa + N_2O_5 = (CH_3CO)_2\,O + 2\ NaNO_3.$$

Jeżeli zaś odwadniać będziemy przy pomocy chlorków kwasowych, to zamieniają się one na wolny kwas i HCl, względnie na sól i chlorek np.:

$$4\ CH_3COONa + SO_2Cl_2 = 2\ (CH_3CO)_2O + Na_2SO_4 + 2\ NaCl.$$

Inne środki i sposoby, przy pomocy których można otrzymać bezwodnik octowy, posiadają raczej znaczenie teoretyczne lub laboratoryjne, niż techniczne.

Jako bezwodniki kwasowe w charakterze środków odwadniających stosowane były: P_2O_5 [3]) N_2O_5 [4]) SO_3 [5]). Metody te jednak nie znalazły zbyt wielkiego zastosowania ze względu na wysoką ich cenę jak P_2O_5, N_2O_5, jak również małych wydajności, oraz silnego zanieczyszczenia bezwodnika octowego otrzymanego z ich pomocą. SO_3 chociaż tani, jednak częściowo zwęgla octan sodowy dając bezwodnik z małą wydajnością i silnie zanieczyszczony produktami rozkładu.

Większe znaczenie zyskały haloidki, a w szczególności chlorki kwasów mineralnych i organicznych. Dają one bezwodnik z wysoką stosunkowo wydajnością, a w odpowiednich warunkach reakcji nie zawierający zanieczyszczeń związkami chloru. Ze związków tu stosowanych można wymienić następujące:

$OPCl_3$ [6]), SO_2Cl_2 [7]), $SiCl_4$ [8]), SiF_4 [9]), Si_2OCl_6 [10]), $COCl_2$ [11]), $HClSO_3$ [12]), $NaClSO_3$ [13]), $CH_3C_6H_4.SO_2Cl$ [14]), CH_3COCl [15]),

oraz chlorki nie stosowane w stanie gotowym, lecz wytwarzane podczas samej reakcji, jako produkty przejściowe np. $SO_2 + Cl_2$ [16]).

Z innych związków używanych do otrzymywania bezwodnika octowego możnaby wymienić następujące:

PCl_3 [17]) $C_6H_5CHCl_2$ [18]) $Na_2S_2O_3 + Cl_2$ [19]) $NaHSO_3 + Cl_2$ [20]) S_2Cl_2 [21]) $S + Cl_2$ [22]) $SCl_2 + Cl_2$ [23]) CH_3COOSO_3Na [24]), chlorowane pochodne benzenu [25]), octany acetylidenowe [26]) i alkilidenowe [27]), ketony [28]). Rozkład związku $C_4H_6O_4S_2$ przez elektrolizę octanów [30]). Katalityczne utlenianie CH_3CHO [31]) działanie Cl_2O na CH_3CHO [32]) i t. p., oraz cały szereg metod opartych na reakcji pomiędzy chlorkiem acetylu i solami, względnie tlenkami metali [33]).

Ze wszystkich wymienionych wyżej metod, największem powodzeniem cieszą się metody stosujące chlorki i tlenochlorki siarki jako środki odwadniające. Mają one jednak tę niedogodność, że produkcja ich jest stosunkowo kosztowna, oraz że otrzymany przy ich pomocy bezwodnik musi być poddawany starannej rektyfikacji nie tyle od domieszek kwasu octowego, ile od zanieczyszczeń związkami siarki i chloru. Dlatego też wskazane było opracowanie metody usuwającej te braki i mającej na celu otrzymanie bezwodnika octowego sposobem możliwie najtańszym, z dużą wydajnością, oraz wolnego od zanieczyszczeń tak, aby mógł być stosowany bez specjalnego oczyszczania do produkcji środków farmaceutycznych.

Jako środka odwadniającego użyliśmy kwasu chlorosulfonowego, czyli jedno-chlorku kwasu siarkowego — $HClSO_3$.

Związek ten jest łatwy do otrzymania w skali fabrycznej, a przez to tani. Surowcami do jego produkcji są SO_3 i HCl otrzymywane w przemyśle w olbrzymich ilościach. Kwas chlorosulfonowy posiada własności sulfonujące, chlorujące i odwadniające. Dzięki czemu

znajduje on zastosowanie do sulfonowania toluenu przy fabrykacji sacharyny, oraz kilku innych preparatów. Dlatego też techniczna metoda otrzymywania w dowolnych ilościach czystego $HClSO_3$ jest już dostatecznie opracowana.

W procesie otrzymywania bezwodnika octowego kwas chlorosulfonowy gra rolę środka chlorującego i odwadniającego.

Stosowanie jednak wolnego kwasu chlorosulfonowego zarówno do kwasu octowego, jak i octanów, napotyka na duże trudności. Przy użyciu octanów w pierwszym rzędzie następuje wydzielanie wolnego kwasu octowego, a potem reakcje dalsze.

Kwas octowy i kwas chlorosulfonowy reagują ze sobą nadzwyczaj gwałtownie, ciecz ogrzewa się prawie do wrzenia jednocześnie czerniejąc. W produktach reakcji stwierdzono [34]) obecność organicznych związków siarki. W pierwszym rzędzie działa więc kwas chlorosulfonowy na kwas octowy sulfonująco, a dopiero potem odwadniająco. Jednocześnie zachodzi zwęglanie substancji. Z wymienionych wyżej względów stosowanie wolnego kwasu chlorosulfonowego nie rokowało powodzenia. Pomimo to jednak H. Dreifuss opatentował metodę otrzymywania bezwodnika przy zastosowaniu bezwodnika octowego SO_3 i $HClSO_3$ w patentach francuskich 17674 i 448342 z roku 1913, pokonując te trudności. Ponieważ nam jednak chodziło przedewszystkiem o stopień czystości bezwodnika, a było mało prawdopodobne, aby tym sposobem można było osiągnąć cel, przeto metodę tę pozostawiliśmy na uboczu szukając innych środków.

Za bardziej celowe, niż używanie kwasu chlorosulfonowego, uznaliśmy stosowanie jego soli sodowej o wzorze $NaClSO_3$, która reaguje z octanem o wiele łatwiej, nie dając lotnych zanieczyszczeń.

Metoda, polegająca na stosowaniu chlorosulfonianu sodowego, nie jest nowa, opatentowała ją Badische Anilin und Sodafabrik w końcu 1903 *).

W wymienionym wyżej patencie podany jest sposób otrzymania bezwodnika octowego z octanu sodu i soli sodowej kwasu chlorosulfonowego przez ogrzanie mieszaniny obydwu soli do 70^0. (Przepis patentowy przykład II.). Reakcja ma zachodzić z silnem wydzielaniem ciepła, a jednocześnie bezwodnik oddystylowuje się, a pozostałość odpędza się przez ogrzanie do 200—250^0.

Przy sprawdzeniu jednak patentu i przy przeprowadzeniu reakcji w sposób w nim opisany, okazało się, że tą drogą otrzymuje się bezwodnik, ale w bardzo małych ilościach i silnie zanieczyszczony.

Reakcja nie zaczyna się dopiero za podgrzaniem do 70^0, jak twierdzi patent, ale już na zimno, przy mieszaniu obydwu sproszkowanych soli i przytem z tak znacznem wydzieleniem ciepła, że część bezwodnika odparowuje. Chłodzenie mieszaniny lodem nie wiele pomaga.

Najważniejszą jednak rzeczą jest to, że tracimy dużą część octanu, który przytem ulega zwęglaniu. Zaś poprowadzić reakcję z substancjami suchemi w ten sposób, aby tego zwęglenia uniknąć, nie udało się zupełnie. Poza tem, dzięki miejscowemu przegrzewaniu się mieszaniny ciepłem reakcji do wysokich stosunkowo temperatur zachodzi prawdopodobnie częściowe sulfonowanie produktu. Otrzymany tą drogą bezwodnik posiada wstrętny zapach, właściwy niektórym organicznym związkom siarki, a którego usunąć przez przedystylowanie preparatu nie można. Oprócz tego stwierdzono w tak otrzymanym produkcie obecność związków siarki, trzeba więc było metodę powyższą tak zmodyfikować, aby uniknąć nadmiernego ogrzewania się substancji, oraz odpędzać utworzony bezwodnik w możliwie niskiej temperaturze.

Cel ten osiągnęliśmy za pomocą odpowiedniego chłodzenia mieszaniny reagującej i odpędzania bezwodnika pod próżnią.

Jak wspomniano wyżej, chłodzenie lodem mieszaniny soli nie zapobiega częściowemu zwęglaniu octanu. Aby więc je usunąć, należy obie sole rozcieńczyć. Dzięki temu udało się nam uniknąć przegrzewania, a co za tem idzie, zwęglania się części octanu i powstawania zanieczyszczeń, posiadających siarkę. Jako środki rozcieńczające można stosować ciała ciekłe i stałe, obojętne na działanie $NaClSO_3$. Ponieważ nam chodziło przedewszystkiem o otrzymanie możliwie czystego bezwodnika, więc jako środek rozcieńczający stosowaliśmy sam bezwodnik octowy. Przez to nie wprowadziliśmy do reakcji żadnych obcych ciał.

*) Pat. niem. 146690, Chem. Centr. I.65 1904.

Wytworzony bezwodnik usuwany był z mieszaniny powstającego chlorku i siarczanu sodu przez dystylację w próżni. Dystylacja pod zwykłem ciśnieniem wymaga zbyt wysokiej temperatury szczególniej pod koniec. Przytem część chlorosulfonianu sodowego daje z octanem, który jeszcze nie wszedł w reakcję, produkty zawierające siarkę i odznaczające się wstrętnym zapachem. Oprócz tego masa pozostająca w retorcie ulega częściowemu zwęgleniu.

W rezultacie udało się nam opracować sposób otrzymywania bezwodnika octowego z wydajnością 96% teorji, prawie chemicznie czystego i nadającego się w zupełności do produkcji środków farmaceutycznych. Jedynem zanieczyszczeniem, jakie udało się stwierdzić, był kwas octowy.

Zawartość bezwodnika octowego w dystylacie otrzymanym po całkowitem odpędzeniu pod próżnią cieczy z mieszaniny reagujących soli wynosiła średnio z kilkudziesięciu analiz 95,5%. Po przefrakcjonowaniu produktu surowego można z niego otrzymać czysty bezwodnik 99,6%.

Bezwodnik analizowany był według metody opracowanej przez J. Bieleckiego i J. Ciechanowskiego *) przez zmydlanie ługiem i oznaczanie nadmiaru ługu [35]).

Sam bezwodnik, jak i produkty pomocnicze kwas chlorosulfonowy i jego sól sodowa, otrzymywany był według metod dokładnie przez nas opracowanych i dających najwyższą wydajność:

Część doświadczalna.

1) Kwas chlorosulfonowy $HClSO_3$

Związek ten otrzymuje się technicznie z gazowych HCl i SO_3 w specjalnych wieżach, laboratoryjne jego wykonanie tym sposobem jest bardzo niewygodne, dlatego o wiele lepiej wychodzić z roztworu SO_3 w kwasie siarkowym z t. zw. oleum i po nasyceniu go suchym chlorowodorem oddystylować utworzony kwas chlorosulfonowy.

Oczywistem jest, że podczas reakcji i oddystylowania należy unikać dostępu wilgoci, rozkładającej produkt i w tym celu należy nasycanie prowadzić w samej kolbie dystylacyjnej. Nie należy używać uszczelnień i połączeń poszczególnych części aparatury ani korkowych, ani kauczukowych. Najlepiej mieć poszczególne części wprost przytapiane jedna do drugiej. W ostateczności względnie dobre usługi oddają zwykłe korki z tektury azbestowej, których nawet nie potrzeba uszczelniać szkłem wodnem. Warunkiem otrzymania bezbarwnego i wysokoprocentowego kwasu chlorosulfonowego jest zabezpieczenie, aby ani jego pary, ani ciecz, nie stykały się z połączeniami azbestowemi, w tym celu boczną rurkę od kolby dystylacyjnej należy głęboko wsunąć w chłodnicę (około 10 *cm*) oraz do połączenia poszczególnych odbieralników używać kranów smarowanych kwasem siarkowym, a nie zwykłym smarem.

Chlorowodór otrzymany zwykłym sposobem z $NaCl$ i kwasu siarkowego, po osuszeniu go przez trzy płóczki z kwasem siarkowym wprowadza się powolnym strumieniem do litrowej kolby dystylacyjnej zawierającej około 880 *g* 80% oleum. Reakcja jest silnie egzotermiczna i ciecz silnie się ogrzewa. Dla uniknięcia strat, przez dystylację SO_3 należy tak regulować dopływ HCl i naczynie chłodzić z zewnątrz, aby temperatura wewnątrz nie przekraczała 40^0. Nasycanie HCl trwa około 30 godzin, a koniec jego poznaje się po utworzeniu się kwasu chlorosulfonowego z części SO_3, który jednak pomimo wszelkich ostrożności zawsze trochę oddystyluje i osiada w zimnych częściach chłodnicy; lepiej jest przepuszczać HCl dłużej niż za krótko, gdyż mieszanina SO_3 i $HClSO_3$ wre nisko, około 75^0 i bardzo trudno daje się rozfrakcjonować.

Po ukończonem nasycaniu przerywa się doprowadzanie HCl i kwas chlorosulfonowy oddystylowuje, zbierając frakcję wrzącą w granicach 152—158^0 Przy dostatecznem nasycaniu HCl niema zupełnie. Wydajność bliska 100% teorji. Otrzymany w ten sposób produkt przedstawia bezbarwną ciecz o t. w. 156^0 przy 760 *mm*, silnie dymiącą na powietrzu. W szczelnych butelkach daje się przechowywać bez rozkładu dowolnie długo. Analiza wykazała 99,9% $HClSO_3$.

2) Chlorosulfonian sodowy $NaCl \, . \, SO_3$

Otrzymywany był działaniem kwasu chlorosulfonowego na sól kuchenną.

Bezpośrednie działanie gazowego SO_3 na $NaCl$ nie prowadzi do celu, gdyż reakcja przebiega nieco inaczej dając zamiast chlorosulfonianu sodu związek $Na.O.SO_2.O.SO_2Cl$[36]).

---

*) Rocz. Chem. 2. 453, (1922).

W celu otrzymywania soli sodowej kwasu chlorosulfonowego nalewamy powoli 1 *mol* (116,5 *g*) $HClSO_3$ na 1 *mol* absolutnie suchej soli kuchennej (58,46 *g*). Dostatecznie suchą sól otrzymywaliśmy przez parogodzinne prażenie czystego, drobno sproszkowanego chlorku sodu.

Wlewać kwas należy powoli, gdyż mieszanina silnie się pieni od wydzielającego się chlorowodoru. Kolbkę szklaną, w której znajduje się chlorek sodu, zaopatrujemy w chłodnicę powietrzną, osadzoną w korku azbestowym i zabezpieczoną na końcu od dostępu wilgoci. Gdy gwałtowna z początku reakcja ustanie, ogrzewamy zawartość kolby w łaźni parafinowej do 150—160 przez pewien czas, aż silne wydzielanie chlorowodoru prawie ustanie, a ciekła zawartość będzie zupełnie jednostajna. (Chlorosulfonian sodowy topi się w tej temperaturze). Po ostygnięciu tłuczemy kolbę, a stałą sól dobrze i bardzo szybko proszkujemy i przesypujemy do szczelnego naczynia. Jest ona bardzo hygroskopijna, dymi silnie na powietrzu, przyciągając wilgoć. Dlatego proszkowanie jej w moździerzu jest czynnością nieprzyjemną, tembardziej, że jest ona bardzo twarda.

Otrzymujemy 138,5 *g* (100% teorji) chlorosulfonianu sodowego w postaci jasno kremowego proszku. Soli zupełnie białej otrzymać się nie udało, jednak do produkcji bezwodnika octowego nadaje się w tym stanie zupełnie dobrze.

3) Bezwodnik octowy.

Reakcję prowadzimy w grubościennym słoju, pojemności około pół litra, który można później połączyć z chłodnicą, odbieralnikiem i pompą próżniową. Grubościenny słój lepiej nadaje się do roboty, niż kolba o cienkich ściankach, gdyż trzeba w nim dobrze rozmieszać mieszaninę soli, co się w kolbce nie da uskutecznić.

Do słoja chłodzonego z zewnątrz wodą, zawierającego 2 mole t. j. 164 *g* bezwodnego octanu sodu, zadanego bezwodnikiem octowym (50 *g*) dodajemy 1 mol (138,5 *g*) sproszkowanego chlorosulfonianu sodu, dobrze mieszając zawartość. Reakcja zachodzi odrazu, zawartość rozgrzewa się nieznacznie (poniżej 100^0), przedstawiając zupełnie białą rzadką masę. Następnie słój łączymy z chłodnicą i oddystylowujemy zawartość pod próżnią 15 *mm Hg* ogrzewając naczynie na wrzącej łaźni wodnej. Ostatnie resztki bezwodnika dystylują bardzo powoli, tak, że cała robota trwa około trzech godzin. Pozostałość po destylacji powinna przedstawiać biały, suchy proszek rozpuszczalny łatwo i całkowicie w wodzie, o słabym zapachu bezwodnika. Wydajność dobra 96% teorji 98 *g* + 50 *g*.

Surowy bezwodnik octowy, zawierający około 5% kwasu octowego, poddajemy rektyfikacji, otrzymując produkt prawie chemicznie czysty o t. w.$_{760}$ 136,4^0, D_4^{15} 1,0790.

Bezwodny octan sodu otrzymaliśmy przez stapianie handlowej topionej soli. W przypadku obecności w nim wilgoci otrzymujemy bezwodnik octowy z większą, niż podano wyżej, zawartością kwasu octowego.

W wspomnianym wyżej patencie B. A. S. F. jest mowa również o otrzymywaniu chlorku acetylu działaniem 1 mola $NaClSO_3$ na 1 mol octanu sodu. Reakcja idzie w tym kierunku, jednak metoda szczegółowa nie była przez nas opracowywana.

Analizy bezwodnika octowego: 1) Metoda anilinowa: Menschutkin i Wasiliew Ż. **21**. 192, (1889). R. Porter Chem. Trade Journ. 75.93 Chem. Zentr. II. 1614. 1924. 2) Metoda pośrednia: Lunge Berl. Chem. Techn. Untersuch. met. III. 876. Zmydlania ługiem: J. Bielecki, J. Ciechanowski. Roczniki Chem. II. 459 (1922). James H. Walton i L. L. Withrow. J. Am. Chem. Soc. **45**, 2689 (1922). Schierz J. Am. Chem. Soc. **45**. 455.Chem. Zentr. III. 195 (1923). Analizy kwasu *HClSO*: Lunge Berl. 1. 877. Własności bezwodnika octowego: Kahlbaum Ber. **16**. 2481.; Vespignani Gazz. Chim. **33**. I. 76. Gęstość: P. Walden Ph. Ch. 55.221; Vespignani Gazz. Chim. **33**. I. 76.

ZUSAMMENFASSUNG.

Nach eingehender Besprechung der bis 1925 veröffenlichten Arbeiten über die Herstellungverfahren von Essigsäureanhydrid werden Versuche beschrieben die den Zweck haben einer Methode zur Gewinnung des genanntes Anhydrides aus essigsaurem Natrium mit Hilfe von Chlorsulfonsäurenatrium auszuarbeiten. Diese Methode ist schon lange bekannt (B. A. S. F. 1903. D. R. P. 146690), jedoch stellen die Verfasser fest, dass die Patenschriftangaben nicht durchweg richtig sind. Das abgeänderte Verfahren ist ausführlich beschrieben, und gestattet die maximale fast theoretische Ausbeute zu erhalten. Man arbeitet am besten nicht mit trockene-

X	Rok	Patent	Literatura	Sposób
3		—	Ber. 9. 444	$CH_3CO_2H + P_2O_5$
17	1912	—	J. am. Chem. Soc. 34. 492 C. 1922. I. 1754	„ + PCl_3
15	—	—	Ann. 185. 192	„ + CH_3COCl
„	1901	—	Ž.Russ. 33.406; C. 1901. II. 543	
„		—	Ber. 34. 2070	„ „
18		—	C. r. 148.180; 148.648	„ + $C_6H_5CHCl_2$
2		—	C. r. 56.360	$CH_3\ COCl + BaO$
„		—	Ann. 128.126	„ „
„		—	Ber. 17. 1283	„ + $Pb\ (NO_3)_2$
„		—	P. Ch. s. 9. 255	„ + $Ag\ (NO_3)$
„		—	A. ch. [3]. 37. 313	„ + $CH_3\ CO_2K$
„	1912	—	Ber. 44. 3334; C. 1912. I. 21	„ „
1		—	A. ch [3]. 37. 311	$CH_3\ CO_2Na + POCl_3$
„		—	Ann. 87. 150	„ „
6	1905	Pat. niem. 163103	C. 1905. II. 1300	„ + $POCl_3$ ($COCl_2$)
11		„ „ 29669	Frdl. 1. 574	„ + $COCl_2$
„		—	Ber. 17. 1285	„ „
4	1915	„ „ 287649	C. 1915. II. 990	„ + N_2O_5
„	1922	—	Rocz. Ch. 2. 453	„ „
5	—	„ „ 27661	Frd. 12 81	„ + SO_3
„	—	„ franc. 17674		„ + $SO_3 + HClSO_3$
12	1913	„ „ 448342		„ „ „
13	1904	„ niem. 146690	C. 1904 I. 65	„ + $NaClSO_3$
9	1906	„ „ 171146	C. 1906. II. 79	„ + $Si\ F_4$
8	1924	„ „ 394730	C. 1924. II. 1134	„ + $Si\ Cl_4$
10	1913	—	J. Am. Ch. Soc. 34. 1599. C. 1913. I. 235	„ + Si_2OCl_6
19	1915	„ „ 283163	C. 1915. I. 814	„ + $Na_2S_2O_3 + Cl_2$
„	1910	Pat. ang. 5939	Chem. Zentr. I. 814 (1915)	$CH_3CO_2Na + Na_2S_2O_3 + Cl_2$
20	1905	Pat. niem. 161882	„ „ II. 420 (1905)	„ + $NaHSO_3 + Cl_2$
7	1906	„ „ 171787	„ „ II. 469 (1906)	„ + SO_2Cl_2
„		„ „ 63596	Friedländer 3. 8.	„ „
„	1912	„ „ 244602	Chem. Zentr. I. 1063 (1912)	„ „
„	1916	„ „ 290702	„ „ I. 594 (1916)	„ „
„	1912	Pat. ang. 18823	—	„ „
16	1902	Pat. niem. 127350	„ „ I. 150 (1902)	„ + $SO_2 + Cl_2$
„	1906	„ „ 167304	„ „ I. 1005 (1906)	„ „ „
„	1909	„ 210805	„ „ II. 79 (1909)	„ „ „
21	1902	„ „ 132605	„ „ II. 169 (1902)	„ + S_2Cl_2 (SCl_2)
22	1912	„ „ 222236	„ „ I. 176 (1912) II. 1999 (1910)	„ + $S + Cl_2$
„	1912	„ 241898	„ „ I. 176 (1912)	„ „ „
23	1914	„ „ 273101	„ „ I. 1716 (1914)	„ + $SCl_2 + Cl_2$
24	1915	„ „ 286872	„ „ II. 931 (1915)	„ + $CH_3.CO_2.SO_3Na$
14	1901	„ „ 123052	„ „ II. 518 (1901)	„ + p-$CH_3.C_6C_4.SO_2Cl$
25	1923	„ „ 368340	„ „ II. 997 (1923)	chlorowane pochodne benzenu
„	1922	Pat. franc. 537705	„ „ IV. 760 (1922)	
„	1922	Pat. ang. 165747	„ „ II. 1217 (1922)	
	1865	—	Z. 1865. 306.	$CH_3.\ CO_2Ag + CS_2$
30	1910	—	Ber. **43**, 266; Chem. Zentr. I. 514 (1910)	elektroliza octanów
29	1909	—	Soc. 95, 1238; Chem. Zentr. II. 1046. (1909)	Rozkład $C_4H_6O_4S_2$ octanu etylidenowego
26	1915	Pat. niem. 284996	Chem. Zentr. II. 294 (1915)	„
27	1923	„ am. 1429650	„ „ IV. 770 (1923)	„ alkilideno-glikoli
„		„ Kan. 228126		
32	„	„ franc. 442738	—	$CH_3CHO + Cl_2O$
31	1912	—	Ber. **45**. 2613. Chem. Zentr. II. 1723 (1912)	utlenianie $CH_3.CHO$
	1924	„ ang. 194719 „ franc. 563452 „ szwajc. 101168	Chem. Zentr. I. 1590 (1924)	Katalityczny rozkład CH_3CO_2H
26	1924	„ „ 100178	„ „ I. 2204 (1924)	Rozkład octanu etylidenu.
	1924	Pat. niem. 397314	„ „ II. 1134 (1924)	Produkt uboczny przy otrzymywaniu chlorku bornylu.
15	1924	„ „ 396696	„ „ II. 1401 (1924)	$CH_3COCl + CH_3CHO_2H$
26	1924	„ „ 391674 „ „ 365079	„ „ II. 888 (1924)	Rozkład octanu etylidenu
28	1925	„ „ 403863	„ „ I. 295 (1925)	CH_3CO_2H + keten
22	1925	„ franc. 575853 „ ang. 211167	„ „ I. 1130 (1925)	„ + $S + Cl_2$

Salzen sondern verdünnt sie mit Essigsäureanhydrid, das schliesslich unter vermindertem Drick abdestil liert wird.

Es werden Vorschriften zur laboratoriumsmässigen Herstellung von Chlorsulfonsäure aus Oleum (80% SO_3) und Chlorwasserstoff gegeben. Ausbeute fast 100% d. Th. K. p. $_{760}$ 156°. Chlorsulfonsaure-natrium, Smp. ca 150°.

Z Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Société Chimique de Pologne

Dnia 9.XI r. b. odbyło się w Politechnice Warszawskiej posiedzenie Komisji wzmożenia dochodów Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Na posiedzeniu, w którem uczestniczyło Prezydjum Zarządu Głównego w osobach pp. prezesa — prof. L. Szperla, skarbnika — prof. J. Zawadzkiego, sekretarzy — dr. Dorabialskiej i inż. Jezierskiego, oraz pp. przewodniczący Oddziałów Lokalnych: Oddz. Krakowsko-Śląskiego — prof. Gatty Kostyal (w zastępstwie prof. Dziewońskiego, Oddz. Lwowskiego — prof. W. Leśniański, Oddz. Łódzkiego — dyr. H. Broniatowski, Oddz. Poznańskiego — prof. Hrynakowski, Oddz. Wileńskiego — prof. Hłasko. Nadto w charakterze gościa, na posiedzeniu był obecny prof. Tołłoczko ze Lwowa.

P. prof. Zawadzki przedstawił krytyczny stan finansowy Towarzystwa, wywołany zbyt niskiemi składkami członkowskiemi (36 zł. rocznie), niewielką liczbą członków wspierających (opłacają min. 60 zł. rocznie lub 500 zł. jednorazowo) wreszcie niewypłaceniem części subsydjum rządowego. Jednocześnie rosną wydatki Towarzystwa i wydawnictw: „Roczników Chemji" i „Przemysłu Chemicznego".

Po wyczerpującej dyskusji, w której wzięli udział wszyscy zebrani powzięto szereg dezyderatów, zmierzających do zwiększenia dochodów Towarzystwa.

Za najważniejsze uznano: pozyskanie jak największej liczby członków wogóle, a wspierających w szczególności, organizowanie odczytów i wydawanie broszur popularnych z różnych dziedzin wiedzy chemicznej. Wyrażono pogląd, że Towarzystwo musi stopniowo dążyć do samowystarczalności.

W toku dyskusji zwrócono uwagę na potrzebę uwzględnienia w wydawnictwach Towarzystwa o ile to będzie możliwe, zainteresowań szerokiego ogółu członków.

Na posiedzeniach naukowych Polskiego Tow. Chemicznego wygłosili odczyty: dn. 16 października r. b. 1. Prof. M. Centnerszwer „Sprawozdanie z X-ej Konferencji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej w Liège". 2. Inż. T. Zamoyski „Sprawozdanie z X-go Kongresu Chemji Przemysłowej w Liège". Dn. 6 listopada r. b. 1. Prof. M. Hłasko „O szeregu nowych prawidłowości w elektrochemji roztworów niewodnych". 2. Prof. L. Szperl „O działalności siarkowodoru na chlorobezwodnik kwasów". Dn. 20 listopada: 1. Dr. Inż. S. Karasiewicz „Postępy chemji biologicznej w Stan. Zjedn. Ameryki". 2. P. S. Pleśniewicz „O polarografie i pracach elektrocheicznych prof. Heyrovsky'ego". Dn. 4 grudnia r. b. P. Dyr. R. Wowkonowicz „Problemy techniczne Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Mościcach".

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs - Chimistes de la République Polonaise

Spis członków Związku Inżynierów Chemików. Zarząd Główny komunikuje, że w następnych kolejnych zeszytach „Przemysłu Chemicznego" umieści spis członków Związku według Okręgów.

Uprasza się wszystkich Członków Związku, którzy zalegają z wkładkami, o uiszczenie ich, albowiem w myśl Statutu nieopłacanie składek pociąga za sobą utratę praw członkowskich. Wkładki należy przysyłać do odnośnych Zarządów Okręgowych Związku. Członkowie, zamieszkali w Okręgach jeszcze niezorganizowanych, winni do czasu zorganizowanie danego Okręgu przesyłać składki członkowskie do Zarządu Głównego Związku Inż.-Chem., Warszawa, Polna Nr. 3, Politechnika.

Statut Związku. Wyszedł z druku Statut Związku, zatwierdzony przez Komisarjat Rządu m. st. Warszawy. Każdy z członków Związku może otrzymać bezpłatnie jeden egzemplarz Statutu w Zarządzie Głównym względnie w odnośnych Zarządach Okręgowych.

Okręg Lwowski. Zebranie Organizacyjne Okręgu Lwowskiego Związku Inżynierów-Chemików R. P. odbyło się we Lwowie dnia 8 listopada b. r. na Politechnice w sali Chemji Ogólnej (gmach Chemji). Obszerniejsze sprawozdanie zamieścimy w następnym zeszycie „Przemysłu Chemicznego".

Zebranie Organizacyjne Kieleckiego Okręgu Związku Inżynierów-Chemików Rzeczypospolitej Polskiej odbędzie się dnia 6 grudnia b. r. o godz. 18-ej w Radomiu w lokalu Klubu „Ognisko", budynek 3, kolonja Fabryki Broni, z następującym porządkiem dziennym: 1) Zagajenie; 2) Wybór przewodniczącego i sekretarza Zebrania; 3) Odczytanie Statutu Związku; 4) Odczytanie i przyjęcie regulaminu Zarządu Okręgowego; 5) Wybory Władz Okręgowych; 6) Wolne wnioski.

Okrąg Kielecki obejmuje woj. kieleckie bez powiatów częstochowskiego, będzińskiego i zawierciańskiego. Uprasza się wszystkich inżynierów-chemików, zamieszkałych na terenie Okręgu Kieleckiego o wzięcie udziału w Zebraniu Organizacyjnem Okręgu i przystąpienie do Związku Inżynierów-Chemików R. P. Obecność na Zebraniu Organizacyjnem, względnie — w razie niemożności przybycia — pisemne zgłoszenie przystąpienia do Związku przed terminem Zebrania Organizacyjnego daje prawo członka zwyczajnego Związku.

Informacji w sprawie Zebrania Organizacyjnego Okręgu Kieleckiego udziela inż. Wiesław W y k o w s k i, P. W. P., Zagożdżon, pow. Kozienicki.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Spis chemików polskich. Związek Przemysłu Chemicznego R. P. przystąpił do sporządzenia spisu wszystkich chemików polskich. Podstawą spisu są listy członkowskie: Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Związku Inżynierów Chemików, Stowarzyszenia Techników Polskich. Chemicy z wyższem wykształceniem, którzy nie są członkami żadnego ze wskazanych stowarzyszeń, zechcą nadesłać **do dnia 1 stycznia 1931** pod adresem Związku Przemysłu Chemicznego R. P., Warszawa, Czackiego 1, następujące dane, celem bezpłatnego umieszczenia w spisie: Imię i nazwisko — Stopień naukowy, nazwa ukończonej uczelni — Specjalność — Zajmowane stanowisko — Adres.

IV Zjazd Naftowy odbędzie się w dniach 6, 7, 8 grudnia 1930 r. we Lwowie w Salach Politechniki.

Program jest następujący:

Sobota 6. XII. gosz. 11: Otwarcie Zjazdu. Wybór Prezydjum. Uczczenie 25-lecia pracy w przemyśle naftowym Prof. Dr. S. Pilata. godz. 11.30: Referaty. 12.30—13.30 Wspólna fotografja, zwiedzenie Laboratorjum maszynowego Politechniki. 13,30—15.30 Przerwa obiadowa. 15.30 Referaty (pos. plenarne).

Niedziela 7. XII. godz. 9—12 Referaty w sekcjach: kopalnianej i rafineryjnej. 12.30—13 Uroczystość jubileuszowa ku czci Dyr. T. Chłapowskiego Prezesa Izby Pracodawców w Borysławiu w sali Izby Handlowej i Przemysłowej ul. Akademicka 17. 15.30 — 19 Referaty w sekcjach j. w. 21 Wspólna kolacja w rest. hotelu George'a.

Poniedziałek 8. XII. godz. 9—12 Referaty w sekcjach j. w. 12—12.30 Posiedzenie komisji rezolucyjnej. 15—17.30 Referaty (posiedzenie plenarne). 17.30—18 Sprawozdanie Komisji Wyk. Zjazdów Naft. Uchwalenie rezolucyj. Zamknięcie Zjazdu.

Referaty: W sobotę 6. XII. Prof. Dr. inż. A. Witkiewicz „Nauka a przemysł naftowy". Dr. S. Bartoszewicz, „Sytuacja gospodarcza przemy słu naftowego i znaczenie postępu technicznego". Dyr. S. Weigner „Zagadnienie wierceń poszukiwawczych w Polsce". Dr. A. Kielski „Problemy polskiego prawa naftowego".

W niedzielę i poniedzialek 7, i 8. XII. w sekcji kopalnianej. Prof. inż. Z. Bielski „Potrzeby polskiego kopalnictwa naftowego i zadania technika kopalnianego w najbliższej przyszłości". Inż. S. Engl „Zastosowanie motorów spalinowych w wiertnictwie". Inż. M. Gawliński „O graficznych sposobach kontroli wydatku szybów ropnych". Inż. W. Holewiński „Silnik gazowy o cyklu spalania". Inż. Huculak. T. Ryś, A. Richter „Prace laboratorjum maszynowego Politechniki we Lwowie — Pomiary gazu rurką Pitota i miernikiem „Rotary". — Analiza gazu ziemnego". — Bilans cieplny gazoliniarni". Dr. Inż. S. Jamróz „Prace Mechanizacji Stacji Doświadczalnej w zakresie przemysłu naftowego w latach 1929 — 1930". — Rury wiertnicze. — Stale na narzędzia wiertnicze. — Liny. — Dział pomiarowy. Inż. W. Klimkiewicz „Przyczyny zanikania produkcji ropy i środki dla jej podniesienia". Inż. Mitera „Badania seismiczne na przedgórzu karpackiem". Inż. J. Naturski „Zapobieganie uszkodzeniom rur wiertniczych przy torpedowaniu" . Inż. Z. Onyszkiewicz „Wiercenie amerykańskim rygiem przewoźnym". Inż. Rachwał „Magazynowanie„ jako problem racjonalnej gospodarki naftowej". Inż. M. Tokarzewski „Jak przyśpieszyć postęp wiercenia netto". A. Waligóra „Pięć lat pracy wiertniczej w kolonjach". Inż. Z. Wilk „Zastosowanie pomp próżniowych na kopalniach w Schodnicy". Inż. J. Wojnar „Prace Sekcji naukowej organizacji i Biura techniczno-badawczego Stow. Pol. Inż. Przem. Naft.". — Normalizacja w wiertnictwie. — Eksploatacja. — Osuszanie i odczyszczanie gazu. — Poradnia psychotechniczna. — Podręcznik naftowy. Inż. K. Zuber „Poszukiwania naftowe w Albanji".

Sekcja rafineryjna. Inż. N. Baklund. „Nowe kierunki w rafinerji olejów smarowych" po niem. Dr. H. Burstin „Uwodarnianie olejów mineralnych" (na podstawie doświadczeń nad pozostałościami dystylacyjnemi rop polskich). Dr. J. Hausman „Fabrykacja dobrych asfaltów drogowych z rop parafinowych". Prof. Dr. K. Kling „O wyższych homologach metanu w polskich gazach ziemnych". Inż. M. Kozłowski „Dystylacja rurowo-wieżowa w rafinerji „Nafta". Inż. S. Marczak „O krakowaniu systemem Wolfa". Inż. S. Niementowski „Najnowsze urządzenia dystylacyjne w rumuńskim przemyśle naftowym". Prof. Dr. S. Pilat „O połączeniach tlenowych w ropie". Dr. J. Winkler „Katalityczne utlenianie nafty w fazie parowej".

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIANSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66